

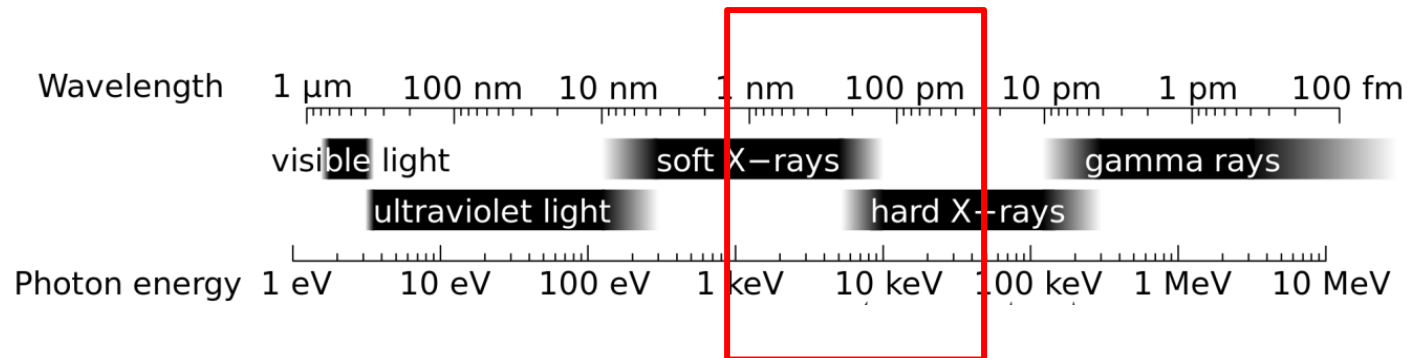
Röntgenová fluorescenčná analýza

Experimentálne metódy analýzy materiálov

16.10.2023

- ❖ Röntgenová fluorescencia – fyzikálny princíp
 - Interakcia rtg. žiarenia s látkou
 - Energetické hladiny atómu, výberové pravidlá
- ❖ Röntgenová fluorescenčná analýza/spektrometria (RFA/RFS)
- ❖ Experimentálne vybavenie (detektor, spektrometer, rtg. zdroj)
- ❖ RF spektrum
- ❖ Techniky RFA
- ❖ Aplikácie RFA

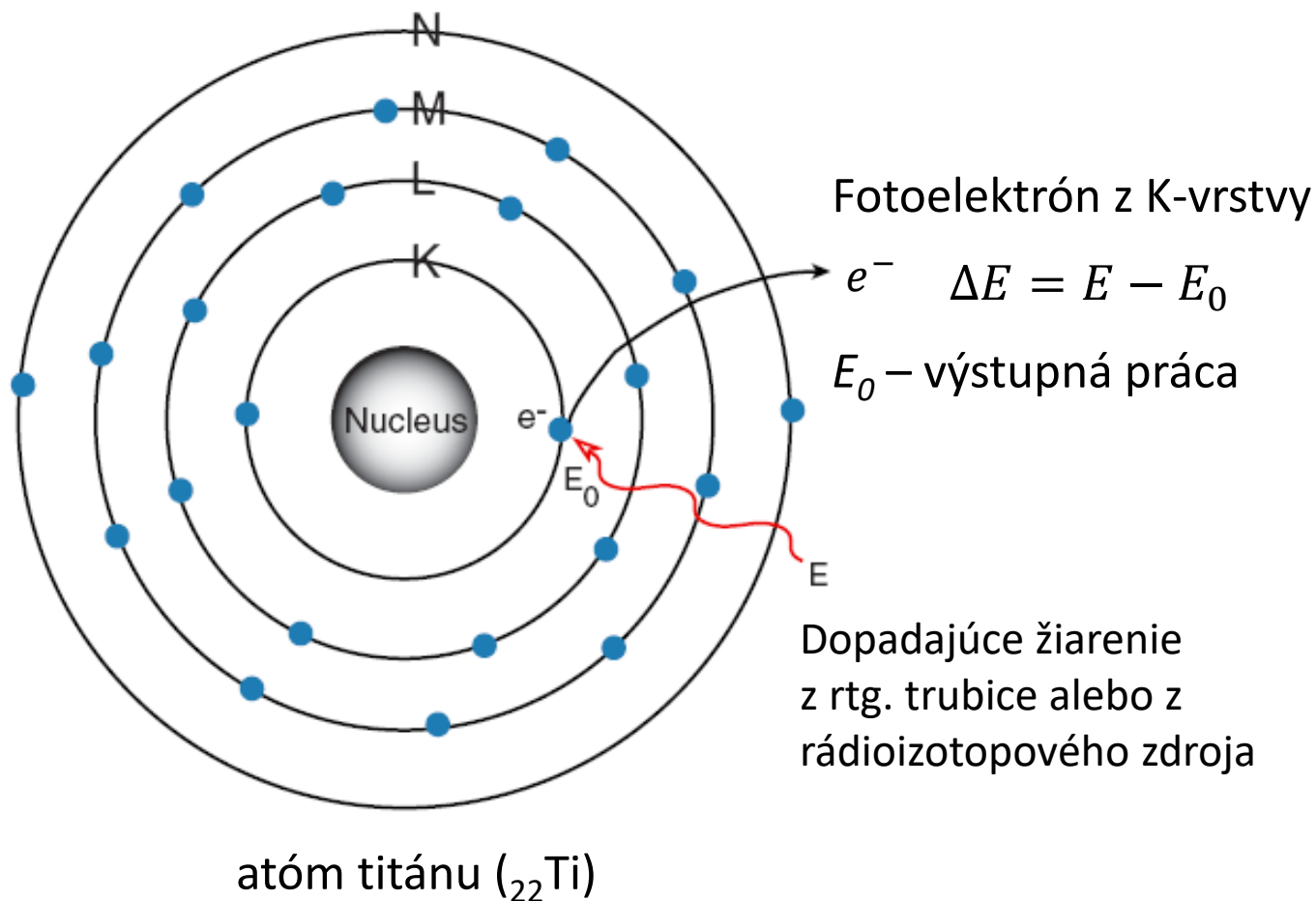
Röntgenová fluorescencia = emisia charakteristického sekundárneho (alebo fluorescenčného) žiarenia materiálom, ktorého atómy boli excitované vysoko-energetickým röntgenovým alebo gama-žiarením.

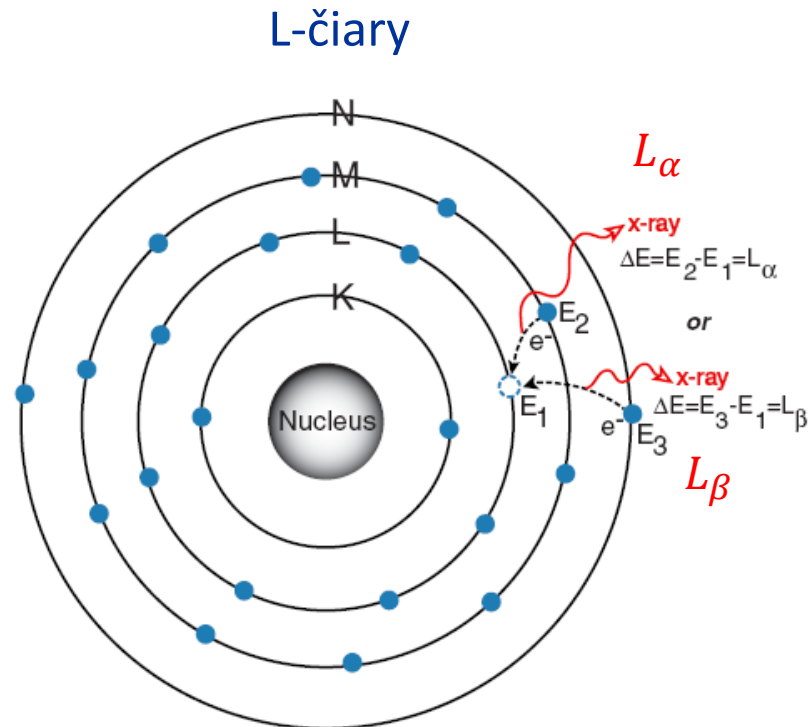
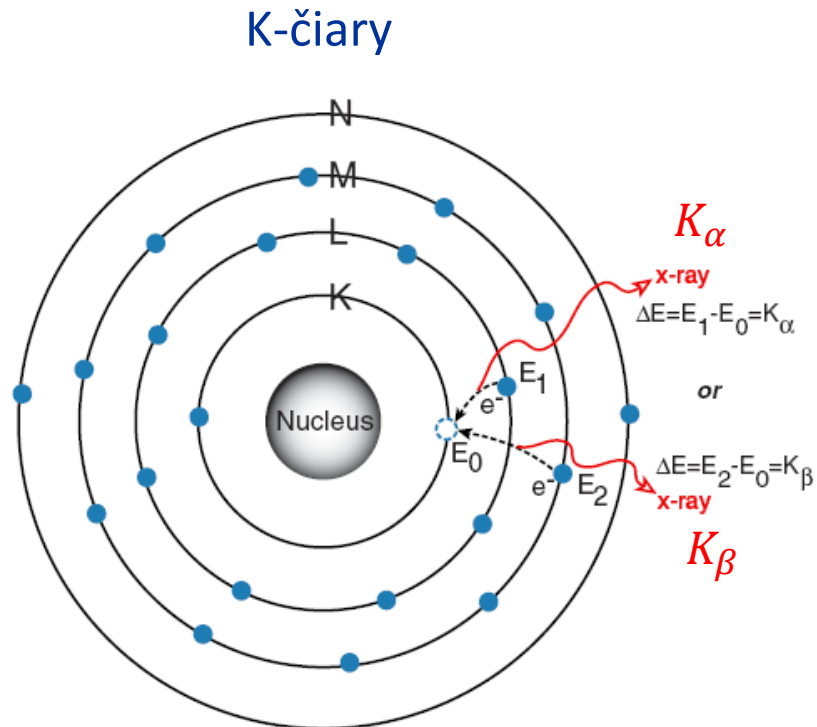


Každý prvok → špecifická štruktúra energetických hladín elektrónového obalu → emisia rtg. žiarenia s jedinečným zastúpením vlnových dĺžok v procese fluorescencie → jednoznačná identifikácia prvku.

- ✓ Fotoefekt
(absorpcia fotónu, emisia fotoelektrónu a následne **charakteristického žiarenia**)
- ✓ Comptonov rozptyl
(nepružný rozptyl na slabo viazaných elektrónoch, emisia fotónu s nižšou energiou)
- ✓ Rayleighov rozptyl
(pružný rozptyl na silne viazaných elektrónoch, emisia fotónu s nezmenenou energiou)

Elektrón je dopadajúcim röntgenovým žiarením vyrazený z K-vrstvy a na jeho mieste vzniká vakancia.





Vakancia na K-hladine: elektrón z L- alebo M-hladiny prechádza na K-hladinu a zapĺňa vakanciu – emisia charakteristického rtg. žiarenia (jedinečné pre daný prvok) - vznik vakancií na L-, resp. M-hladine.

Vakacia na L-hladine (pôsobením primárneho rtg-žiarenia alebo po predchádzajúcej udalosti): elektrón z M- alebo N-vrstvy zapĺňa túto vakanciu - emisia charakteristického rtg. žiarenia - vznik vakancie na M-, resp. N-hladine.

Pravdepodobnosť fotoefektu:

$$P_{pe} = \sigma_{pe}/S_b$$

σ_{pe} - účinný prierez fotoelektrického javu

S_b - plocha zväzku z rtg. trubice

Účinný prierez fotoefektu na atóm:

$$\sigma_{pe} = \frac{\Delta N_{pi}/\Delta t}{\left(\frac{\Delta N_{ph}}{\Delta t}\right)\left(\frac{N_a}{S_b}\right)}$$

$\Delta N_{pi}/\Delta t$ - počet fotoionizácií za jednotku času, závislé od energie

$\Delta N_{ph}/\Delta t$ – počet dopadajúcich fotónov za jednotku času

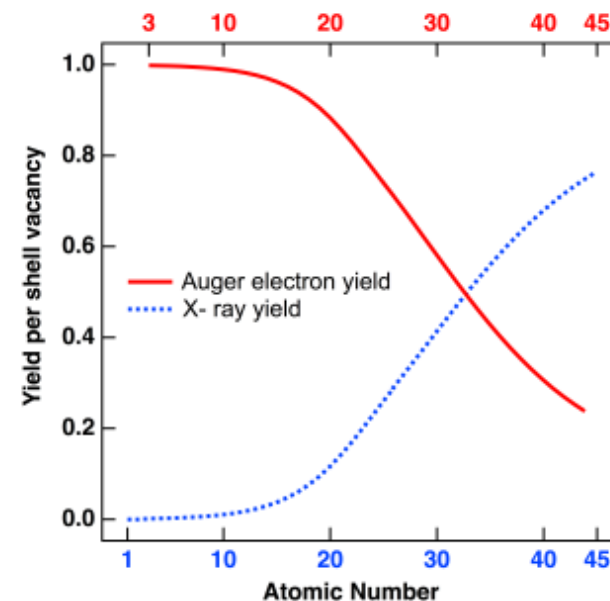
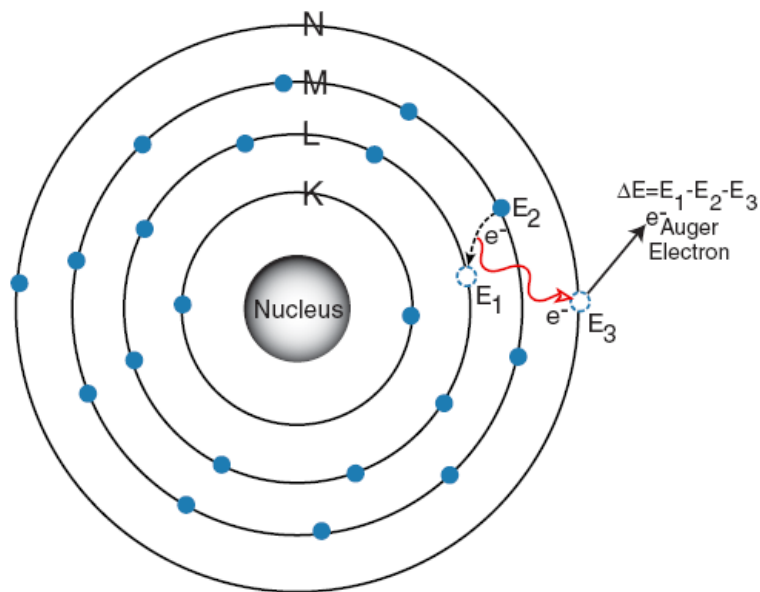
N_a/S_b - počet terčíkových atómov na jednotkovú plochu zväzku

Vzťah platí pre monoenergetické fotóny!

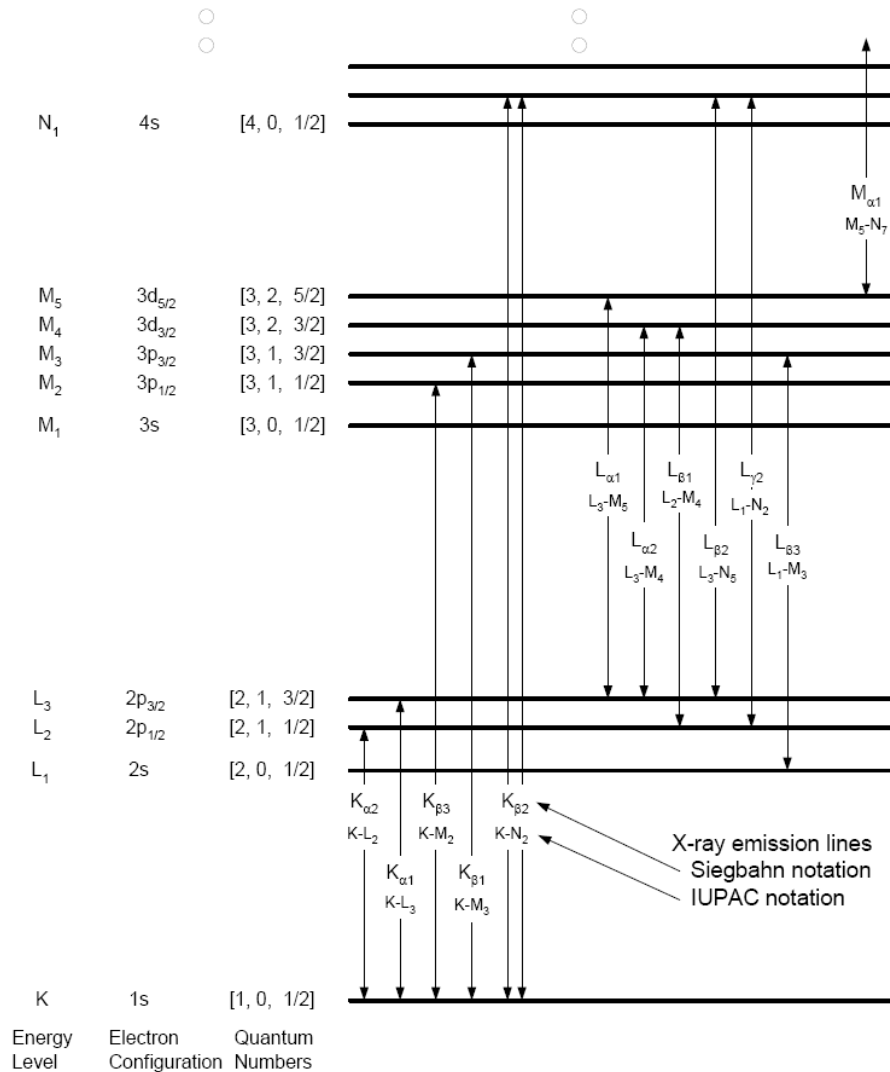
Fotoefekt môže nastať, len ak energia dopadajúceho rtg. žiarenia je väčšia ako väzbová energia elektrónu! – minimálna energia – absorpčná hrana

Produkcia Augerových elektrónov v procese deexcitácie → energia vzбудenia atómu je odovzdaná jednému z valenčných elektrónov, ktorý je následne uvoľnený z atómu.

- ✓ konkurenčný proces k fluorescencii → **fluorescenčný výťažok** $\omega = \frac{p_r}{p_r + p_A}$
- ✓ vyššia pravdepodobnosť pre ľahšie prvky (Spektroskopia Augerových elektrónov)



Energetické hladiny atómu



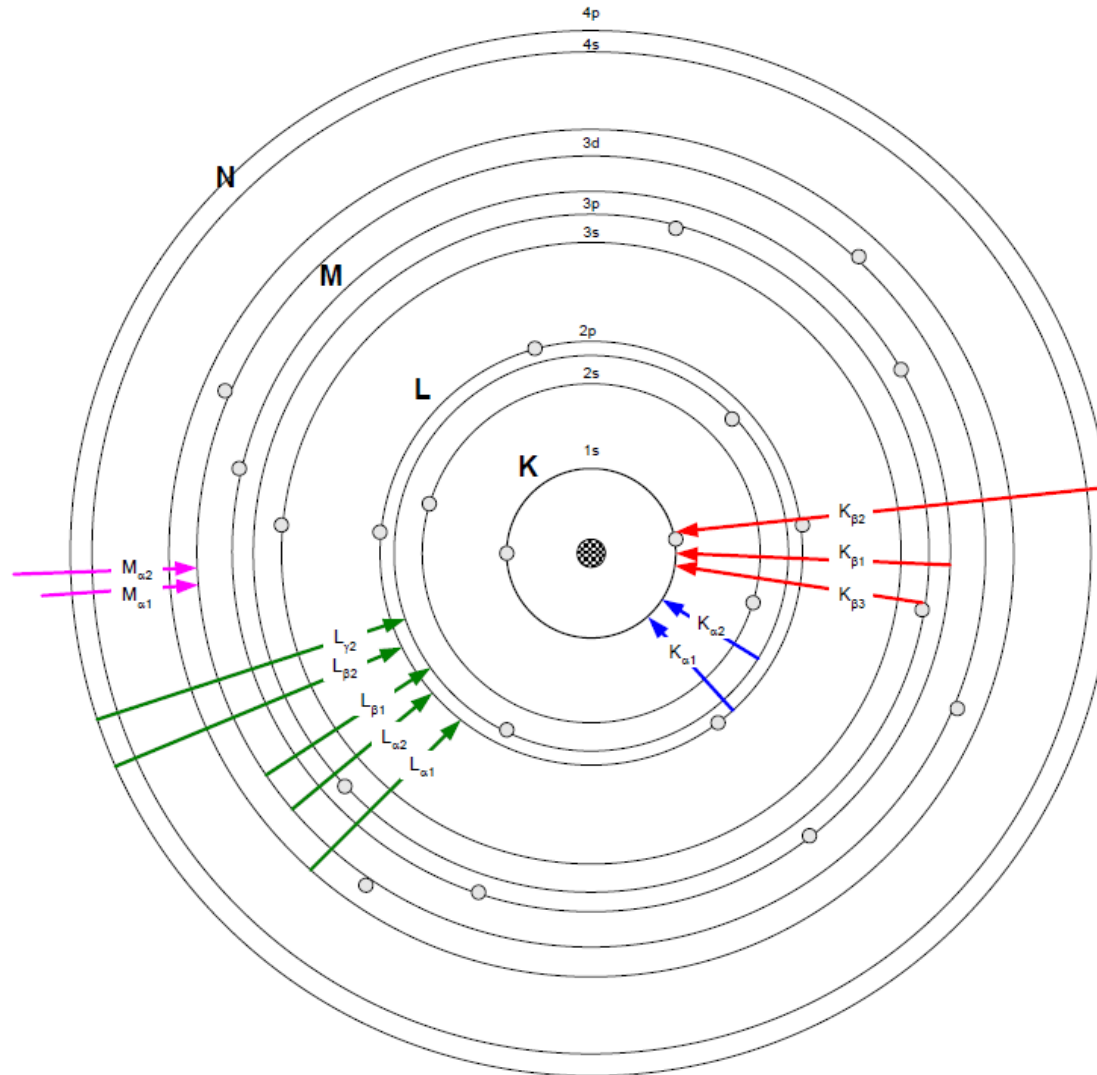
Možné prechody medzi hladinami dané výberovými pravidlami: $\Delta n > 0, \Delta l = \pm 1, \Delta J = 0, \pm 1$

Pravdepodobnosti prechodov stanovované teoreticky a verifikované experimentálne (tabelované)

Označovanie prechodov medzi energetickými hladinami atómu:

K: prechod na K-hladinu
L: prechod na L-hladinu, ...
 $\alpha, \beta, 1, 2, \dots$

Energetické hladiny atómu





-



=



		Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
Atomic Levels E [eV]						
K	1s	7,112	8,333	8,979	9,659	88,005
L ₁	2s	845	1,009	1,097	1,196	15,861
L ₂	2p _{1/2}	720	870	952	1,045	15,200
L ₃	2p _{3/2}	707	853	933	1,022	13,035
M ₁	3s	91	111	122	140	3,851
M ₂	3p _{1/2}	53	68	77	91	3,554
M ₃	3p _{3/2}	53	66	75	89	3,066
Characteristic X-Ray Lines E [eV]						
K _{α1}	K – L ₃	6,404	7,478	8,048	8,639	74,969
K _{α2}	K – L ₂	6,391	7,461	8,028	8,616	72,804
K _{β1}	K – M ₃	7,058	8,265	8,905	8,572	84,936
L _{α1}	L ₃ – M ₅	705	852	930	1,012	10,552
L _{α2}	L ₃ – M ₄	705	852	930	1,012	10,450
L _{β1}	L ₂ – M ₄	718	869	950	1,035	12,614

Energie charakteristického rtg. žiarenia nezávislé od chemických väzieb
 → prvková analýza

Energie charakteristického žiarenia

Group IA		Key to Energy Values in keV										Group VIII					VIIIA		
H 1	IIA	$K_{\alpha 1}$ $K_{\beta 1}$ Au 79 $L_{\alpha 1}$ $L_{\beta 1}$										IIIA	IVA	VA	VIA	VIA	He 2		
0.052 Li 3	0.110 Be 4													0.185 B 5	0.282 C 6	0.392 N 7	0.526 O 8	0.677 F 9	0.851 Ne 10
1.04 1.07 Na 11	1.25 1.30 Mg 12													1.49 1.55 Al 13	1.74 1.83 Si 14	2.02 2.14 P 15	2.31 2.46 S 16	2.62 2.82 Cl 17	2.96 3.19 Ar 18
3.31 3.59 K 19	3.69 4.01 Ca 20	4.09 4.46 Sc 21	4.51 4.93 Ti 22	4.95 5.43 V 23	5.41 5.95 Cr 24	5.90 6.49 Mn 25	6.40 7.06 Fe 26	6.93 7.65 Co 27	7.48 8.26 Ni 28	8.05 8.90 Cu 29	8.64 9.57 Zn 30	9.25 10.26 Ga 31	9.89 10.98 Ge 32	10.54 11.73 As 33	11.22 12.50 Se 34	11.92 13.29 Br 35	12.65 14.11 Kr 36		
13.39 14.96 Rb 37	14.16 15.83 Sr 38	14.96 16.74 Y 39	15.77 17.67 Zr 40	16.61 18.62 Nb 41	17.48 19.61 Mo 42	18.41 19.61 Tc 43	19.28 21.66 Ru 44	20.21 22.72 Rh 45	21.18 23.82 Pd 46	22.16 24.94 Ag 47	23.17 26.09 Cd 48	24.21 27.27 In 49	25.27 28.48 Sn 50	26.36 29.72 Sb 51	27.47 30.99 Te 52	28.61 32.29 I 53	29.80 33.64 Xe 54		
1.69 1.75 Cs 55	1.81 1.87 Ba 56	1.92 2.00 57 - 71	2.04 2.12 Hf 72	2.17 2.26 Ta 73	2.29 2.40 W 74	2.42 2.54 Re 75	2.56 2.68 Os 76	2.70 2.83 Ir 77	2.84 2.99 Pt 78	2.98 3.15 Au 79	3.13 3.32 Hg 80	3.29 3.49 Tl 81	3.44 3.66 Pb 82	3.61 3.84 Bi 83	3.77 4.03 Po 84	3.94 4.22 At 85	4.11 4.42 Rn 86		
30.97 34.98 Fr 87	32.19 36.38 Ra 88	90.89 102.85 Ac 89	55.76 63.21 Th 90	57.52 65.21 Pa 91	59.31 67.23 U 92	61.13 69.30 Np 93	62.99 71.40 Pu 94	64.89 73.55 Am 95	66.82 75.74 Cm 96	68.79 77.97 Bk 97	70.82 80.26 Cf 98	72.86 82.56 Es 99	74.96 84.92 Fm 100	77.10 87.34 Md 101	79.30 89.81 No 102	81.53 92.32 Lr 103	83.80 94.88 Actinides 90-103		
12.03 14.77 Lanthanides 57-71	33.44 37.60 La 57	34.72 39.26 Ce 58	36.02 40.75 Pr 59	37.36 42.27 Nd 60	38.65 43.96 Pm 61	40.12 45.40 Sm 62	41.53 47.03 Eu 63	42.98 48.72 Gd 64	44.47 50.39 Tb 65	45.99 52.18 Dy 66	47.53 53.93 Ho 67	49.10 55.69 Er 68	50.73 57.58 Tm 69	52.36 59.35 Yb 70	54.06 61.28 Lu 71				
Actinium - Ac 89	Bromine - Br 35	Dysprosium - Dy 66	Helium - He 2	Lutetium - Lu 71	Nobelium - No 102	Radium - Ra 88	Strontium - Sr 38	Uranium - U 92											
Aluminum - Al 13	Cadmium - Cd 48	Einsteinium - Es 99	Holmium - Ho 67	Magnesium - Mg 12	Osmium - Os 76	Radon - Rn 86	Sulphur - S 16	Vanadium - V 23											
Americium - Am 95	Calcium - Ca 20	Erbium - Er 68	Hydrogen - H 1	Manganese - Mn 25	Oxygen - O 8	Rhenium - Re 75	Tantalum - Ta 73	Xenon - Xe 54											
Antimony - Sb 51	Californium - Cf 98	Europium - Eu 63	Indium - In 49	Mendelevium - Md 101	Palladium - Pd 46	Rhodium - Rh 45	Technetium - Tc 43	Ytterbium - Yb 70											
Argon - Ar 18	Carbon - C 6	Fermium - Fm 100	Iodine - I 53	Mercury - Hg 80	Phosphorus - P 15	Rubidium - Rb 37	Tellurium - Te 52	Yttrium - Y 39											
Arsenic - As 33	Cerium - Ce 58	Fluorine - F 9	Iridium - Ir 77	Molybdenum - Mo 42	Platinum - Pt 78	Ruthenium - Ru 44	Terbium - Tb 65	Zinc - Zn 30											
Astatine - At 85	Cesium - Cs 55	Gadolinium - Gd 64	Iron - Fe 26	Neodymium - Nd 60	Plutonium - Pu 94	Samarium - Sm 62	Thallium - Tl 81	Zirconium - Zr 40											
Barium - Ba 56	Chlorine - Cl 17	Gallium - Ga 31	Krypton - Kr 36	Neon - Ne 10	Polonium - Po 84	Scandium - Sc 21	Thorium - Th 90												
Berkelium - Bk 97	Chromium - Cr 24	Germanium - Ge 32	Lanthanum - La 57	Neptunium - Np 93	Potassium - K 19	Selenium - Se 34	Thulium - Tm 69												
Beryllium - Be 4	Cobalt - Co 27	Gold - Au 79	Lawrencium - Lr 103	Nickel - Ni 28	Praseodymium - Pr 59	Silicon - Si 14	Tin - Sn 50												
Bismuth - Bi 83	Copper - Cu 29	Hafnium - Hf - 72	Lead - Pb 82	Niobium - Nb 41	Promethium - Pm 61	Silver - Ag 47	Titanium - Ti 22												
Boron - B 5	Curium - Cm 96		Lithium - Li 3	Nitrogen - N 7	Protactinium - Pa 91	Sodium - Na 11	Tungsten - W 74												

Energie charakteristického žiarenia

Key to Energy Values in keV												Key to Energy Values in keV						
$K_{\alpha 1}$ $K_{\beta 1}$ Au 79 $L_{\alpha 1}$ $L_{\beta 1}$												$K_{\alpha 1}$ $K_{\beta 1}$ Au 79 $L_{\alpha 1}$ $L_{\beta 1}$						
Group IA											Group VIII						VIIIA	
H 1	IIA												III A	IV A	VA	VIA	VIA	He 2
0.052 Li 3	0.110 Be 4											0.185 B 5	0.282 C 6	0.392 N 7	0.526 O 8	0.677 F 9	0.851 Ne 10	
1.04 1.07 Na 11	1.25 1.30 Mg 12	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VIB	VIB	IB	IIB	1.49 1.55 Al 13	1.74 1.83 Si 14	2.02 2.14 P 15	2.31 2.46 S 16	2.62 2.82 Cl 17	2.96 3.19 Ar 18		
3.31 3.59 K 19	3.69 4.01 Ca 20	4.09 4.46 Sc 21	4.51 4.93 Ti 22	4.95 5.43 V 23	5.41 5.95 Cr 24	5.90 6.49 Mn 25	6.40 7.06 Fe 26	6.93 7.65 Co 27	7.48 8.26 Ni 28	8.05 8.90 Cu 29	8.64 9.57 Zn 30	9.25 10.26 Ga 31	9.89 10.98 Ge 32	10.54 11.73 As 33	11.22 12.50 Se 34	11.92 13.29 Br 35	12.65 14.11 Kr 36	
13.39 14.96 Rb 37	14.16 15.83 Sr 38	14.96 16.74 Y 39	15.77 17.67 Zr 40	16.61 18.62 Nb 41	17.48 19.61 Mo 42	18.41 19.61 Tc 43	19.28 21.66 Ru 44	20.21 22.72 Rh 45	21.18 23.82 Pd 46	22.16 24.94 Ag 47	23.17 26.09 Cd 48	24.21 27.27 In 49	25.27 28.48 Sn 50	26.36 29.72 Sb 51	27.47 30.99 Te 52	28.61 32.29 I 53	29.80 33.64 Xe 54	
1.69 1.75 Cs 55	1.81 1.87 Ba 56	1.92 2.00 57 - 71	2.04 2.12 Hf 72	2.17 2.26 Ta 73	2.29 2.40 W 74	2.42 2.54 Re 75	2.56 2.68 Os 76	2.70 2.83 Ir 77	2.84 2.99 Pt 78	2.98 3.15 Au 79	3.13 3.32 Hg 80	3.29 3.49 Tl 81	3.44 3.66 Pb 82	3.61 3.84 Bi 83	3.77 4.03 Po 84	3.94 4.22 At 85	4.11 4.42 Rn 86	
30.97 34.98 Fr 87	32.19 36.38 Ra 88	33.44 37.80 Ac 89	55.76 63.21 Th 90	57.52 65.21 Pa 91	59.31 67.23 U 92	61.13 69.30 Np 93	62.99 71.40 Pu 94	64.89 73.55 Am 95	66.82 75.74 Cm 96	68.79 77.97 Bk 97	70.82 80.26 Cf 98	72.86 82.56 Es 99	74.96 84.92 Fm 100	77.10 87.34 Md 101	79.30 89.81 No 102	81.53 92.32 Lr 103	83.80 94.88 Actinides 90-103	
12.03 14.77 Lanthanides 57-71	33.44 37.80 La 57	34.72 39.26 Ce 58	36.02 40.75 Pr 59	37.36 42.27 Nd 60	38.65 43.96 Pm 61	40.12 45.40 Sm 62	41.53 47.03 Eu 63	42.98 48.72 Gd 64	44.47 50.39 Tb 65	45.99 52.18 Dy 66	47.53 53.93 Ho 67	49.10 55.69 Er 68	50.73 57.58 Tm 69	52.36 59.35 Yb 70	54.06 61.28 Lu 71			
Actinium - Ac 89	Bromine - Br 35	Dysprosium - Dy 66	Helium - He 2	Lutetium - Lu 71	Nobelium - No 102	Radium - Ra 88	Strontium - Sr 38	Uranium - U 92										
Aluminum - Al 13	Cadmium - Cd 48	Einsteinium - Es 99	Holmium - Ho 67	Magnesium - Mg 12	Osmium - Os 76	Radon - Rn 86	Sulphur - S 16	Vanadium - V 23										
Americium - Am 95	Calcium - Ca 20	Erbium - Er 68	Hydrogen - H 1	Manganese - Mn 25	Oxygen - O 8	Rhenium - Re 75	Tantalum - Ta 73	Xenon - Xe 54										
Antimony - Sb 51	Californium - Cf 98	Europium - Eu 63	Indium - In 49	Mendelevium - Md 101	Palladium - Pd 46	Rhodium - Rh 45	Technetium - Tc 43	Ytterbium - Yb 70										
Argon - Ar 18	Carbon - C 6	Fermium - Fm 100	Iodine - I 53	Mercury - Hg 80	Phosphorus - P 15	Rubidium - Rb 37	Tellurium - Te 52	Yttrium - Y 39										
Arsenic - As 33	Cerium - Ce 58	Fluorine - F 9	Iridium - Ir 77	Molybdenum - Mo 42	Platinum - Pt 78	Ruthenium - Ru 44	Terbium - Tb 65	Zinc - Zn 30										
Astatine - At 85	Cesium - Cs 55	Gadolinium - Gd 64	Iron - Fe 26	Neodymium - Nd 60	Plutonium - Pu 94	Samarium - Sm 62	Thallium - Tl 81	Zirconium - Zr 40										
Barium - Ba 56	Chlorine - Cl 17	Gallium - Ga 31	Krypton - Kr 36	Neon - Ne 10	Polonium - Po 84	Scandium - Sc 21	Thorium - Th 90											
Berkelium - Bk 97	Chromium - Cr 24	Germanium - Ge 32	Lanthanum - La 57	Neptunium - Np 93	Potassium - K 19	Scandium - Sc 21	Thulium - Tm 69											
Beryllium - Be 4	Cobalt - Co 27	Gold - Au 79	Lawrencium - Lr 103	Nickel - Ni 28	Praseodymium - Pr 59	Selenium - Se 34	Tin - Sn 50											
Bismuth - Bi 83	Copper - Cu 29	Hafnium - Hf - 72	Lead - Pb 82	Niobium - Nb 41	Promethium - Pm 61	Silicon - Si 14	Titanium - Ti 22											
Boron - B 5	Curium - Cm 96		Lithium - Li 3	Nitrogen - N 7	Protactinium - Pa 91	Silver - Ag 47	Tungsten - W 74											

X-ray fluorescence analysis (XRF)

1929 → *Richard Glocker* a *Hans-Wilhelm Schreiber*

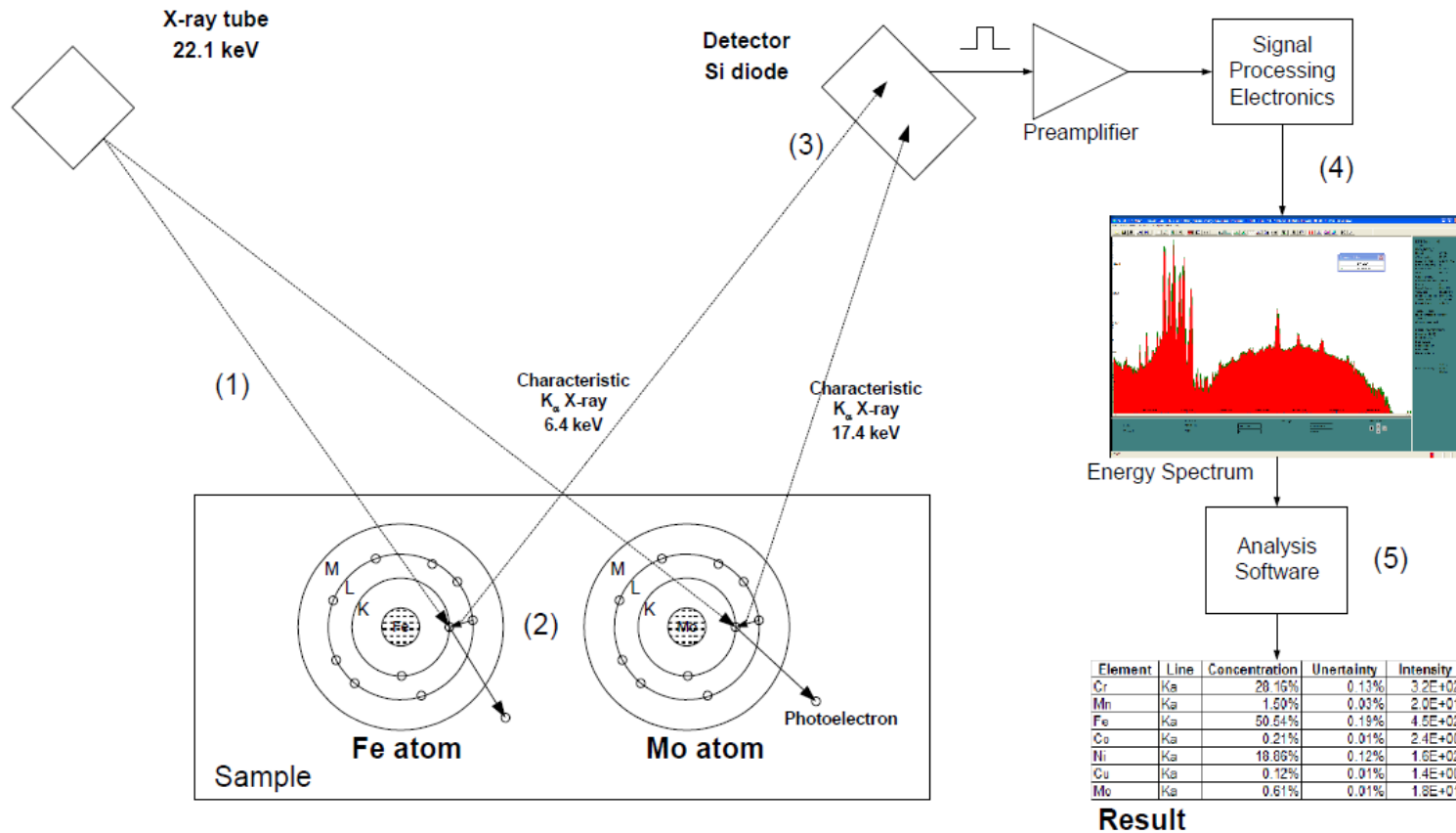
analytická metóda využívajúca princíp röntgenovej fluorescencie na určovanie zloženia a koncentrácie prvkov v rôznych materiáloch a vzorkách



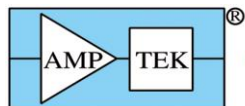
Princíp RFA

Zdroj primárneho žiarenia →
rtg. trubica, rádionuklidový
zdroj, prípadne synchrotrón

Charakteristické žiarenie → registrácia
polovodičovým detektorom → spracovanie
→ jednoznačná identifikácia prvku



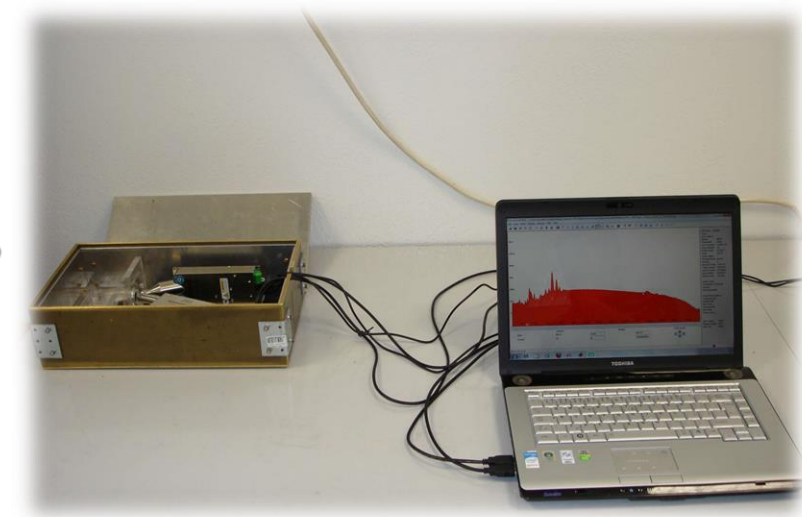
Experimenter's XRF Kit (Amptek)



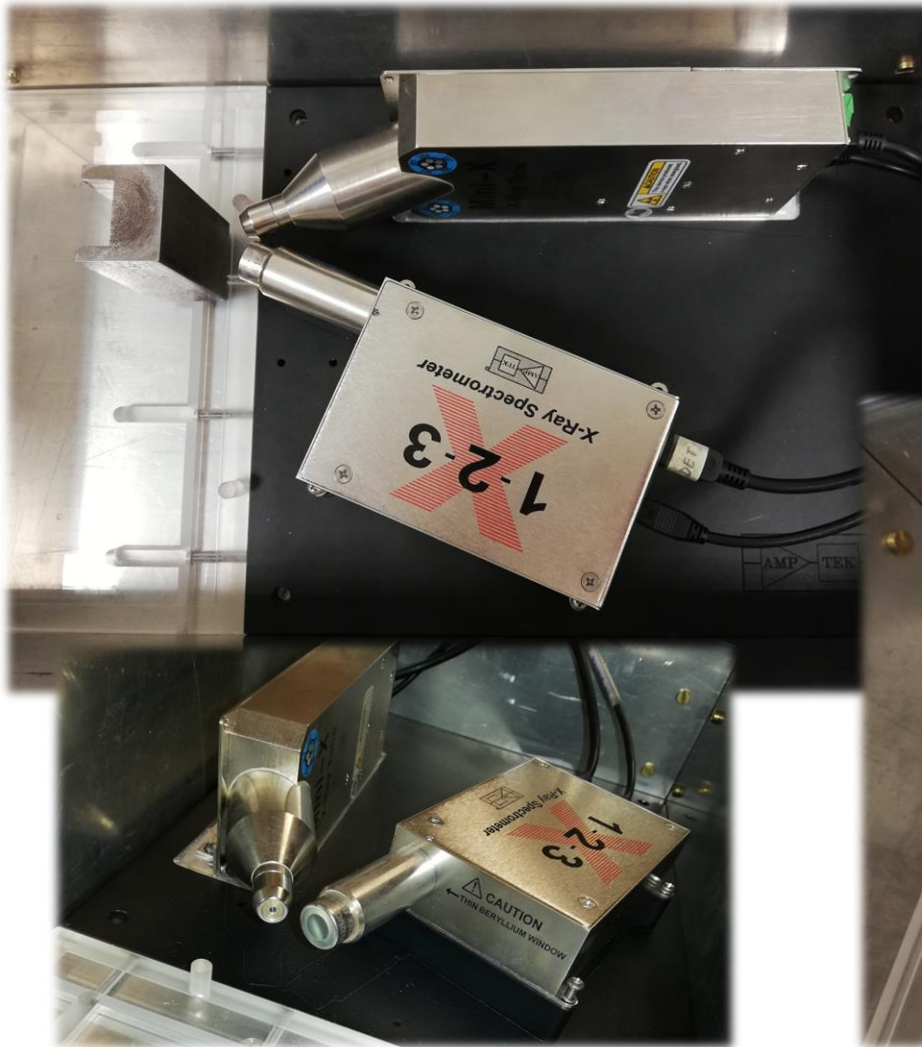
Products for your imagination

AMETEK®
MATERIALS ANALYSIS DIVISION

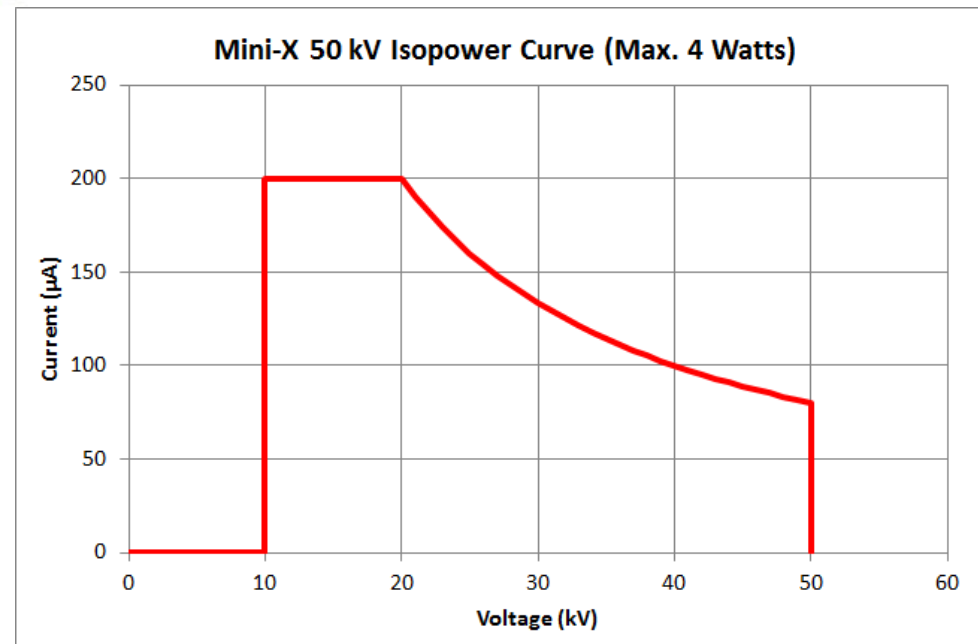
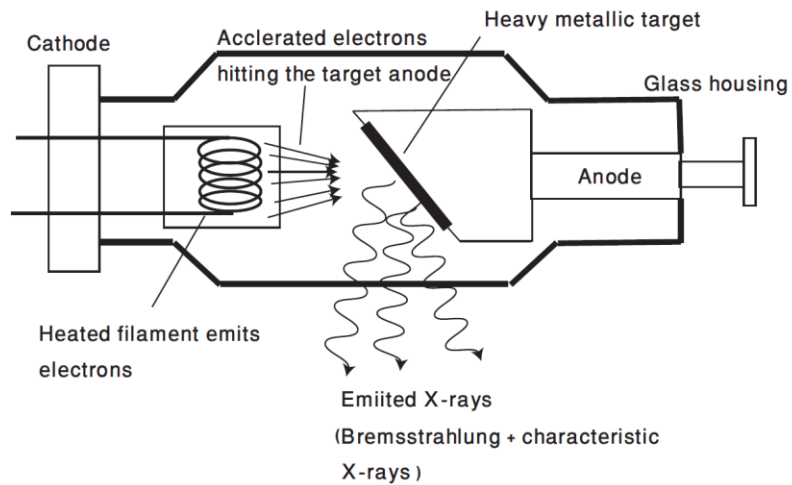
- ❑ **RTG zdroj Mini-X**
(Ag terčik; napätie 10 - 40 kV; prúd 5 – 200 μ A;
Be okienko hrúbky 500 μ m; \varnothing zväzku cca 2 mm s
použitím kolimátora)
- ❑ **spektrometer X-123**, ktorý obsahuje:
 - **Si-PIN detektor** (plocha 6 mm²; hrúbka
500 μ m; 12,5 μ m Be okienko; termoelektrické
chladenie)
 - **nábojovo-citlivý predzosilňovač**
 - **digitálny impulzný procesor**
 - **mnohokanálový analyzátor**
 - **napájanie a rozhranie k PC**
- ❑ **PC** s vyhodnocovacím softvérom **ADMCA** a **XRS FP**
- ❑ **montážna doska MP1** zabezpečujúca zachovanie
definovanej geometrie
- ❑ **tienie** (dvojvrstvé – hliník a mosadz)
- ❑ **držiak** vzorky (plast)



Experimenter's XRF Kit (Amptek)



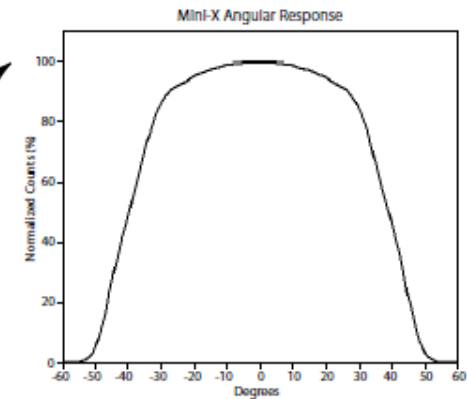
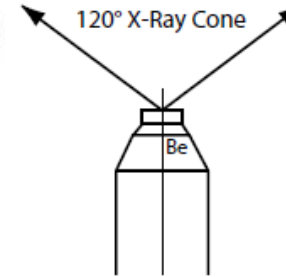
Mini-X



Mini-X

Features

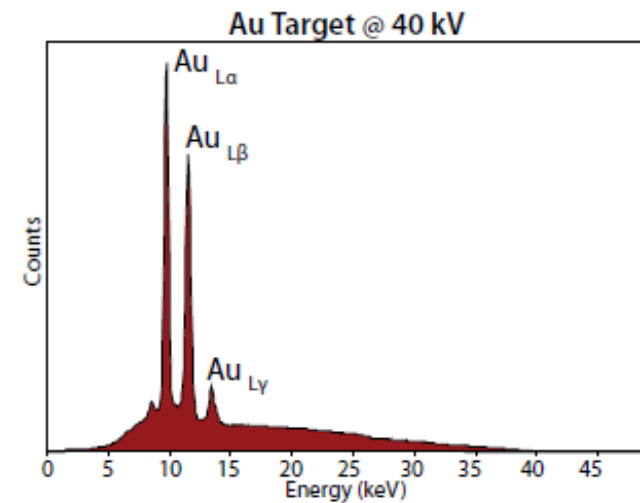
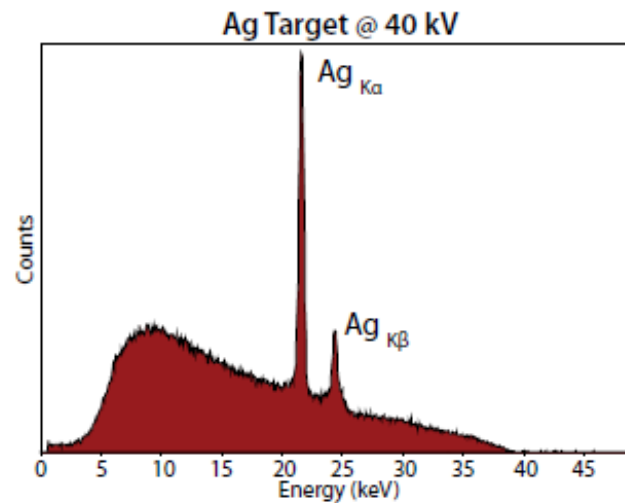
- 40 kV / 100 μ A
- Ag or Au target
- USB controlled
- Stable output
- Fast
- Low power
- Small



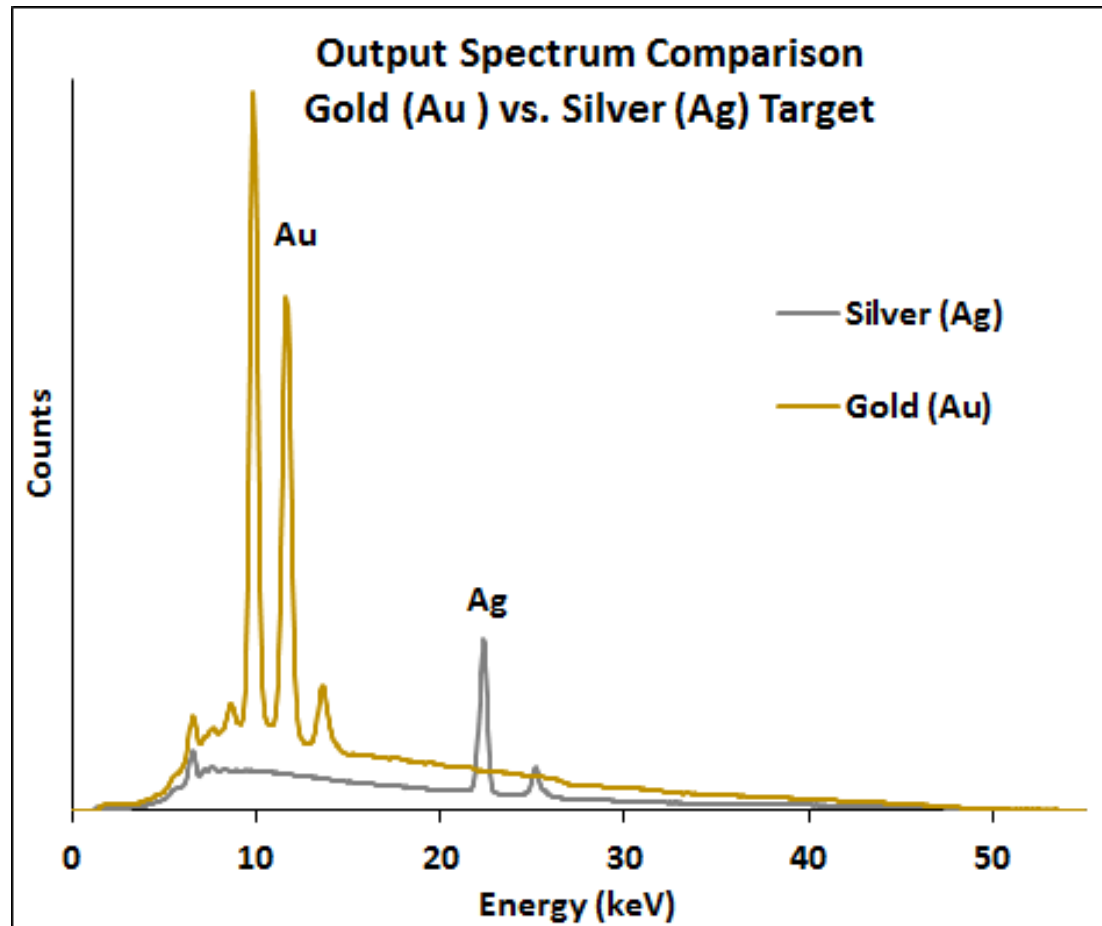
Applications

- X-Ray Fluorescence (XRF) analysis
- Portable systems
- OEM
- Process Control
- Research
- Teaching

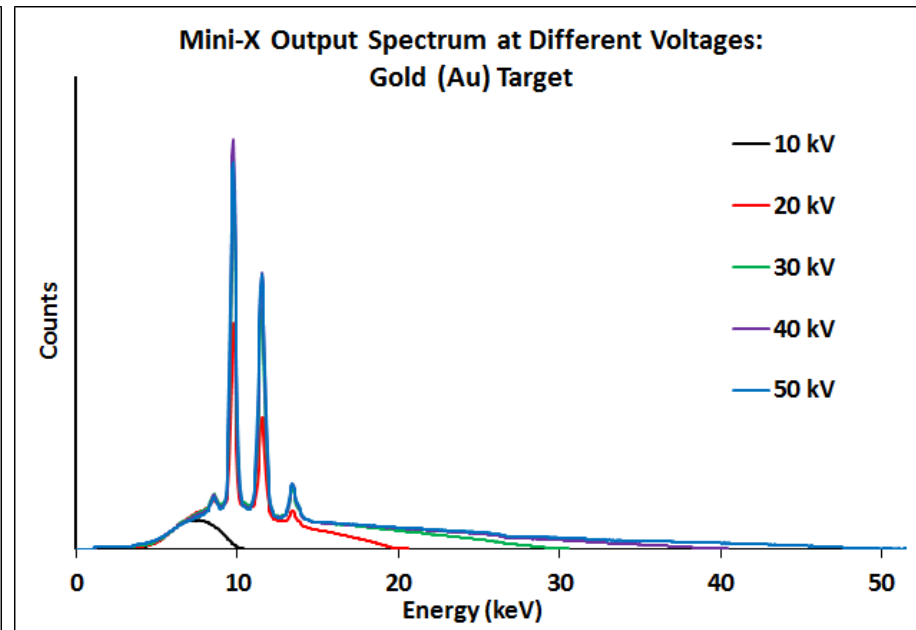
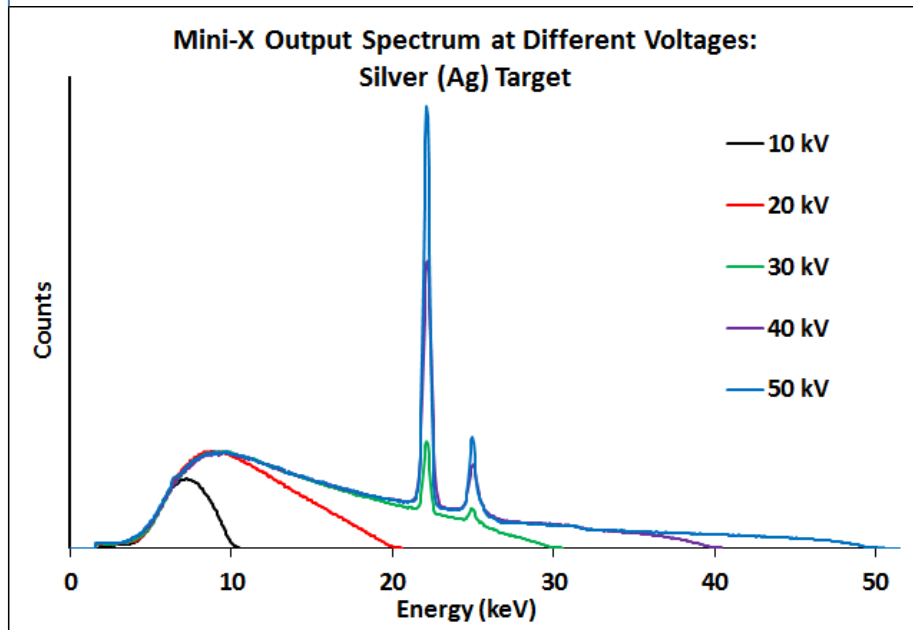
Mini-X Output X-Ray Spectra

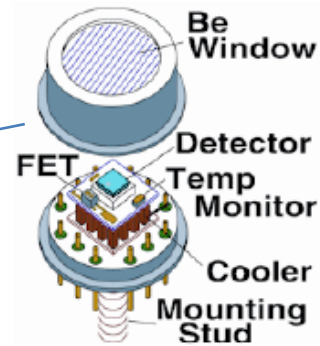


Mini-X



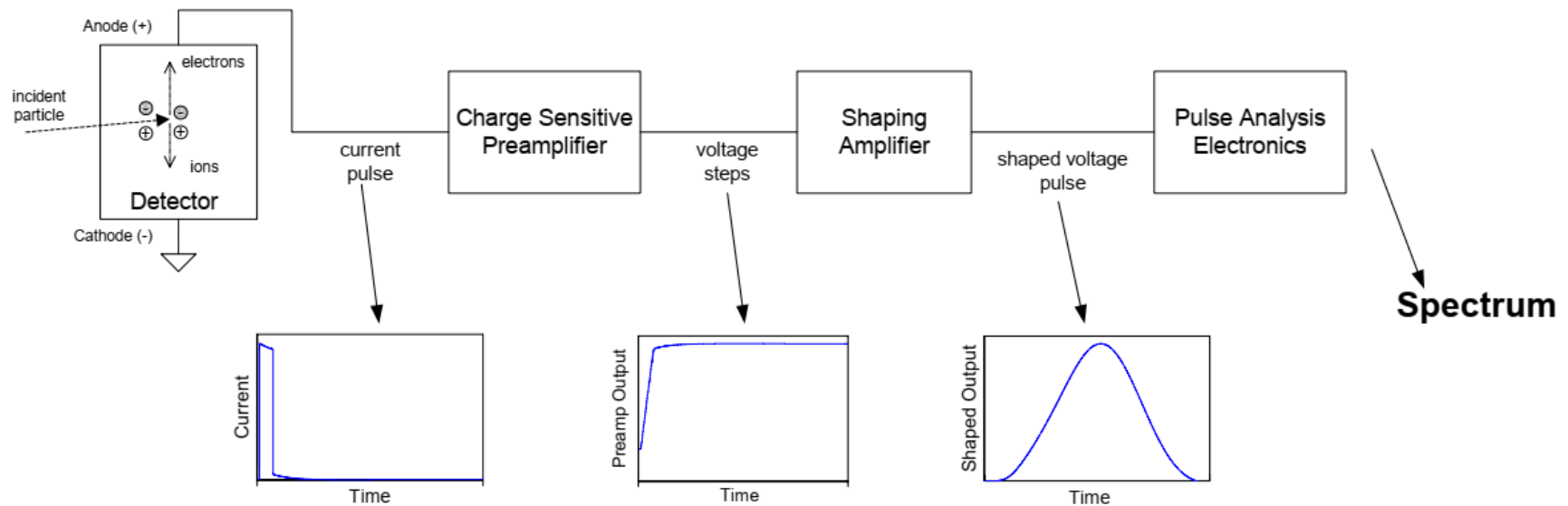
Mini-X





Si-PIN polovodičový detektor → interakcia charakteristického žiarenia s materiálom polovodiča → produkcia elektrón-dierových párov - nábojový impulz úmerný odovzdanej energii

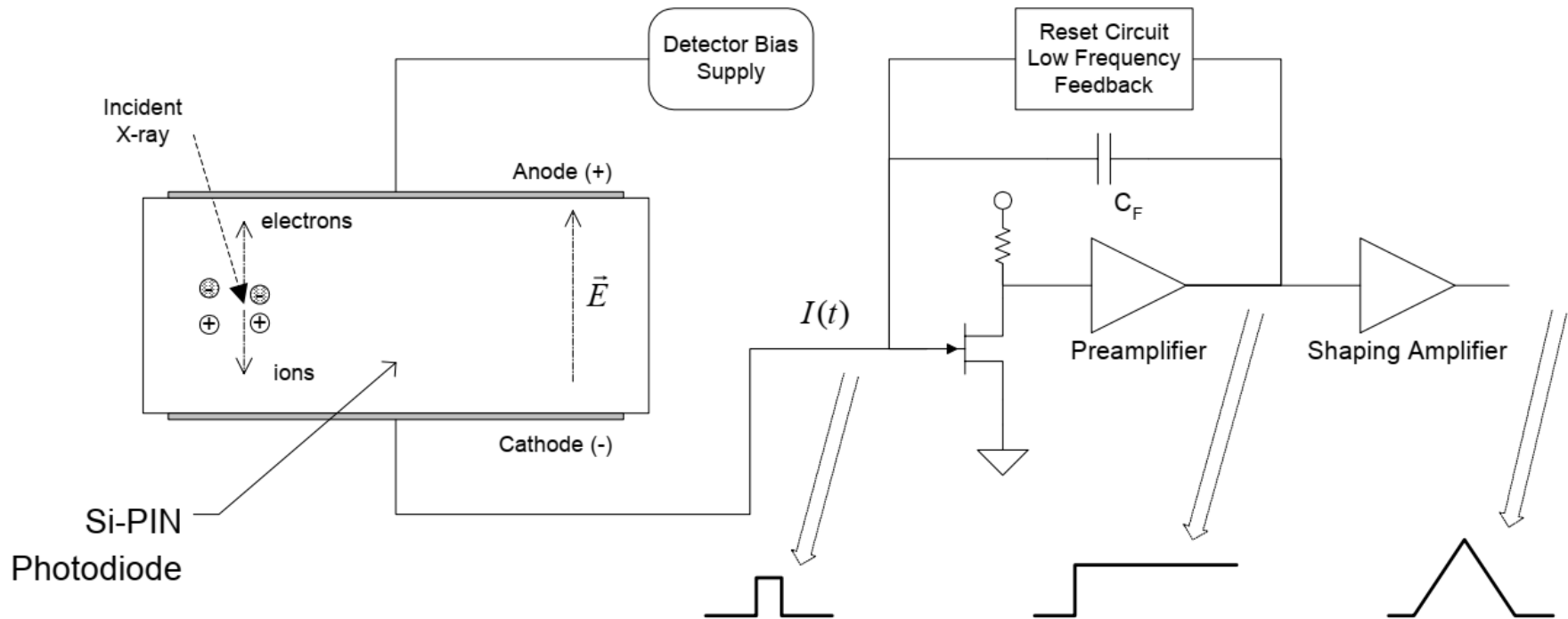
- ❑ plocha 6 mm²
- ❑ hrúbka 500 μm
- ❑ 12,5 μm Be okienko
- ❑ termoelektrické chladenie





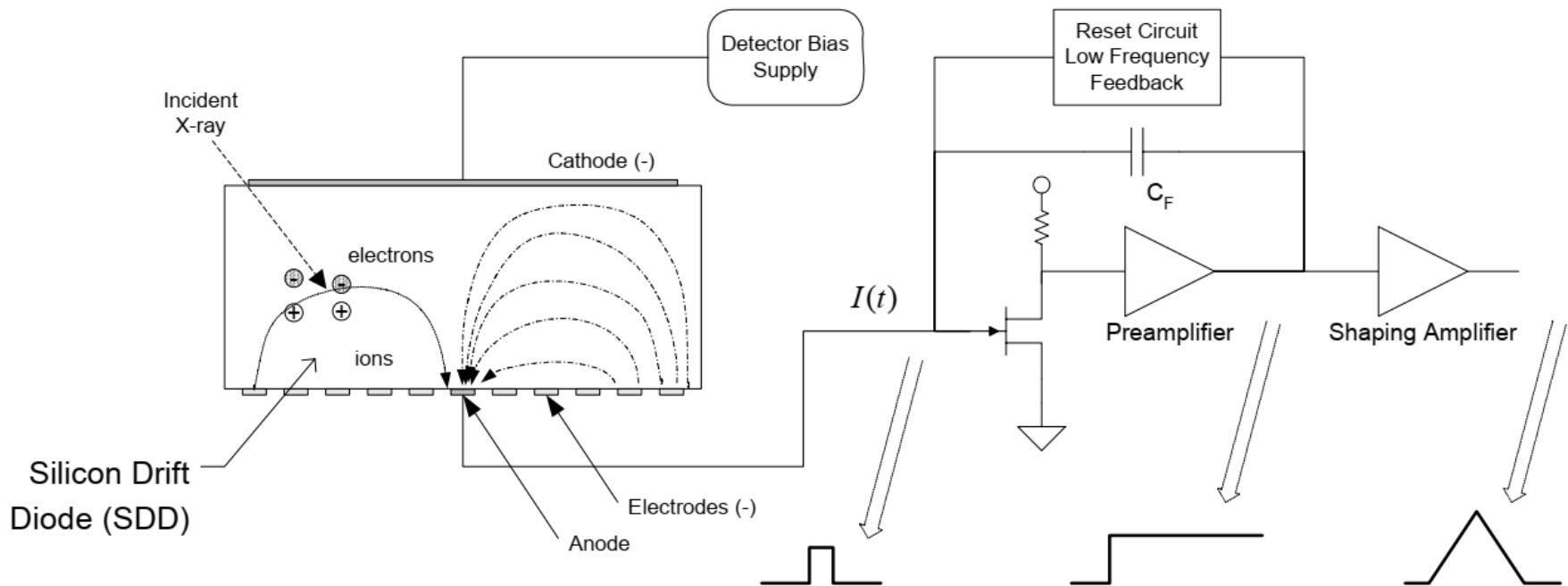
Si-PIN dióda s dvoma planárnymi kontaktami

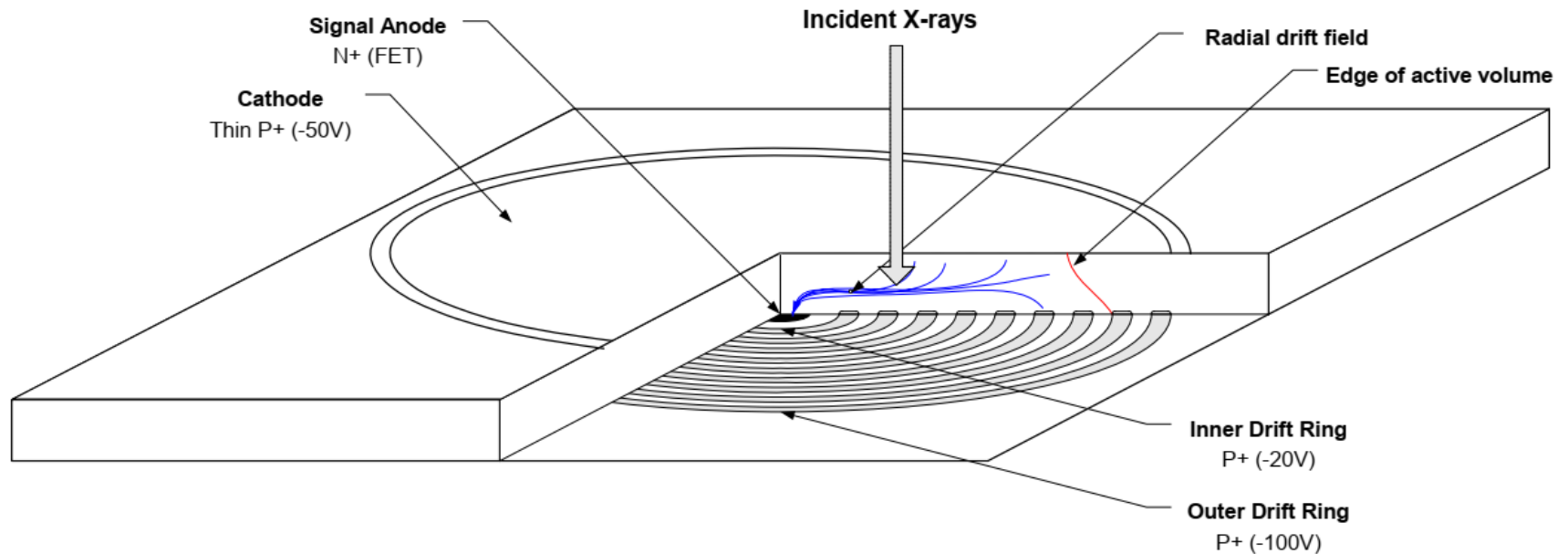
→ homogénne elektrické pole v priestore medzi elektródami;
výhoda – dostupné väčšie aktívne plochy a hrubšie OPN ⇒
výššia detekčná účinnosť; nižšia cena





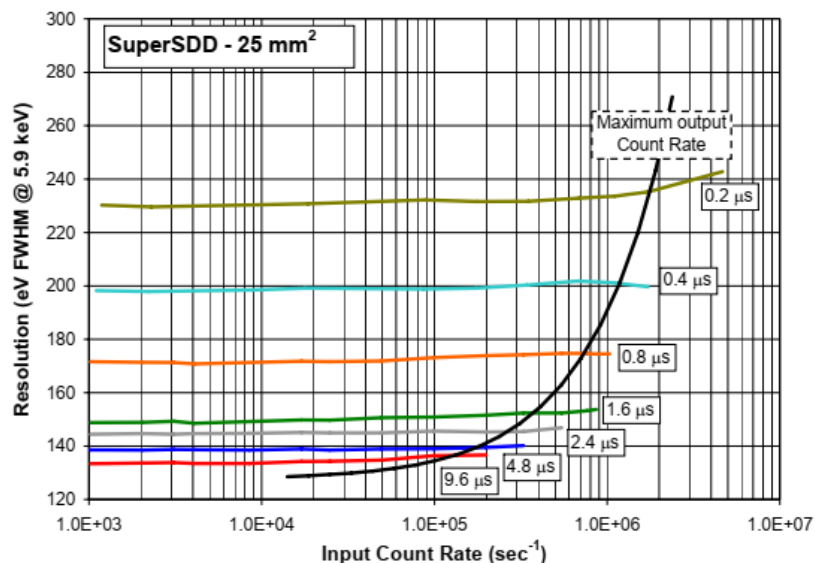
SDD – driftová dióda – planárna katóda, ale veľmi malá anóda obklopená sústavou prstencových elektród – **nízka vstupná kapacita**, nezávislá od plochy detektora (plocha anódy sa nemení) ⇒ **nízky šum**, obzvlášť pri krátkych nápočtových časoch ⇒ vhodné použitie pri vysokých početnostiach



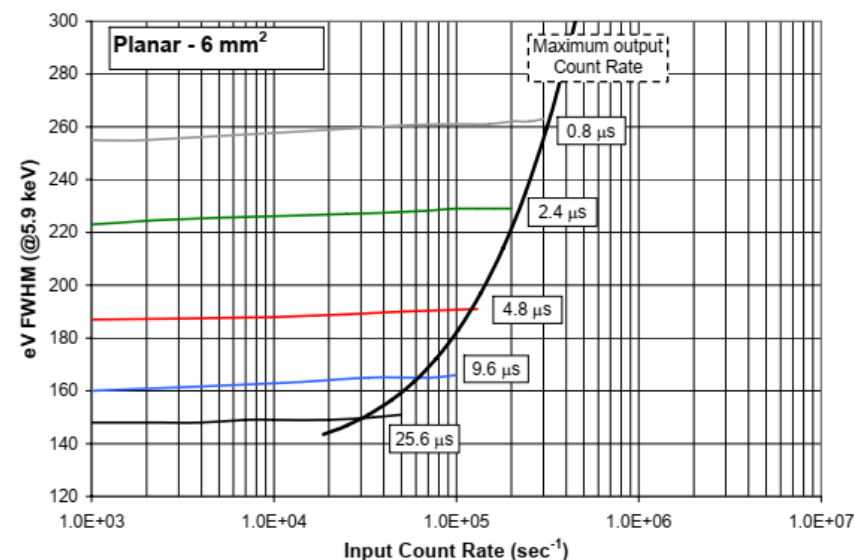


Rozlíšenie vs početnosť

25 mm² SDD



6 mm² Si-PIN

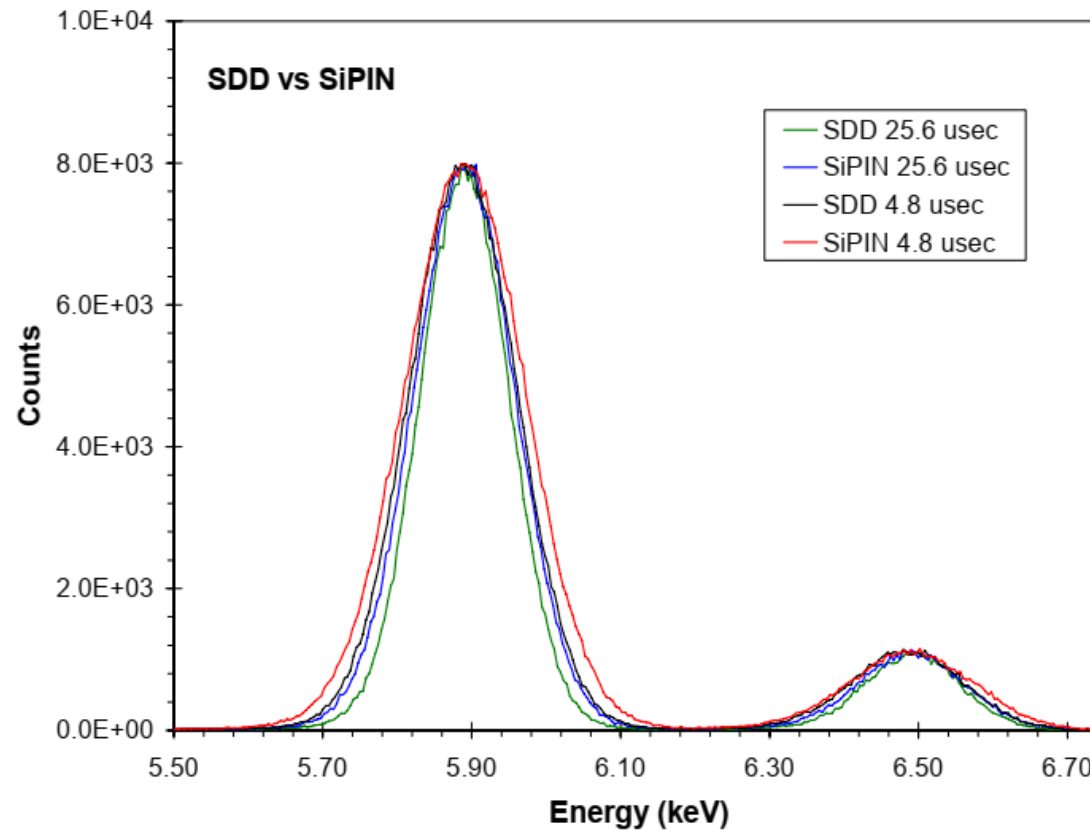


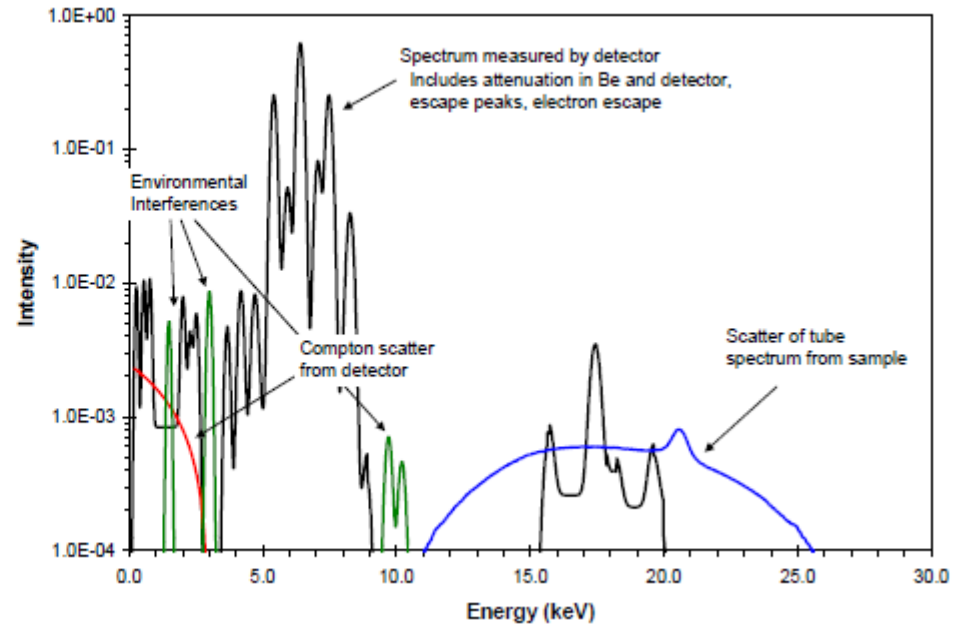
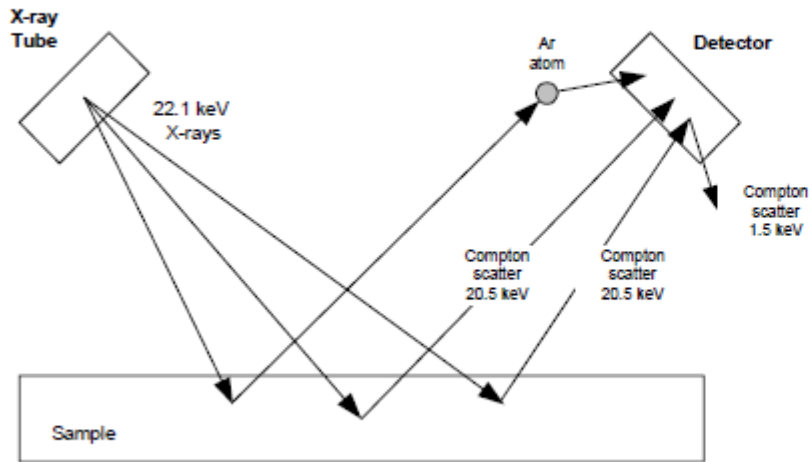
SDD – lepšie energetické rozlíšenie ako **Si-PIN** pri stredných početnostiach a významne lepšie rozlíšenie pri vysokých početnostiach; rozdiely najvýraznejšie pri nízkych energiách (nízke Fanovo rozšírenie). Nevýhoda: menšie plochy a hrúbky – nižšia účinnosť; vyššia cena (náročnejšia technológia).

Rozlíšenie vs početnosť

7 mm² SDD

6 mm² Si-PIN





Energetické rozlíšenie ΔE ,

udávané v **eV FWHM**

(pološírka, Full Width at Half Maximum) :

ENC - ekvivalentný šumový náboj
(elektronický šum)

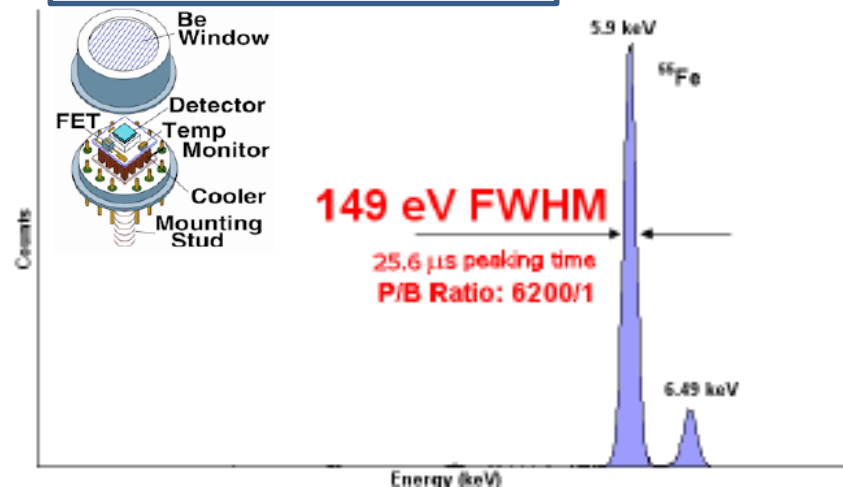
E_{FANO} - Fanove rozšírenie
(dôsledok štatistických fluktuácií pri interakcii žiarenia s materiálom detektora; základný limit daný materiálom
(pre Si je 118 eV pri 5,9 keV).

Teoretické energetické rozlíšenie:

F - Fanov faktor (pre Si $F = 0,12$), ε - priemerná energia potrebná na vytvorenie 1 páru elektrón-diera (pre Si je $\varepsilon_{Si} = 3,62$ eV*), E - detegovaná energia.

Spektrometer X-123 - energetické rozlíšenie **145 až 260 eV FWHM** pri 5,9 keV
(v závislosti od typu detektora, tvarovacej konštanty („peaking time“) a teploty).

$$\Delta E^2 = ENC^2 + E_{FANO}^2$$

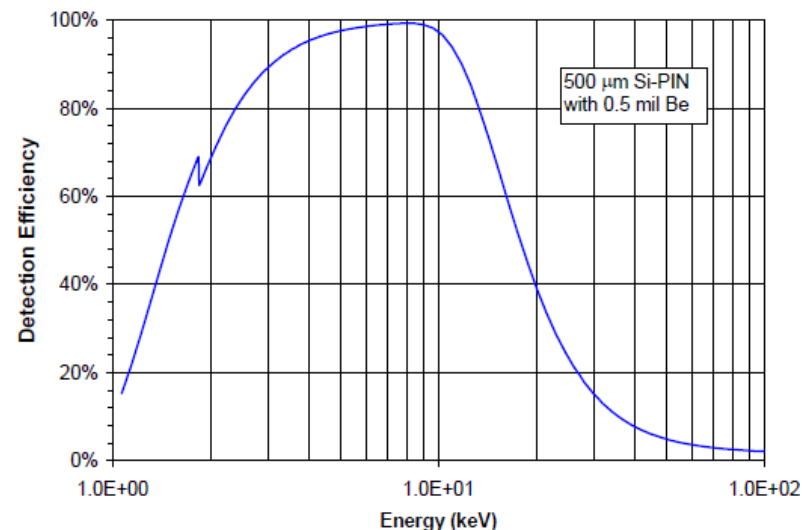
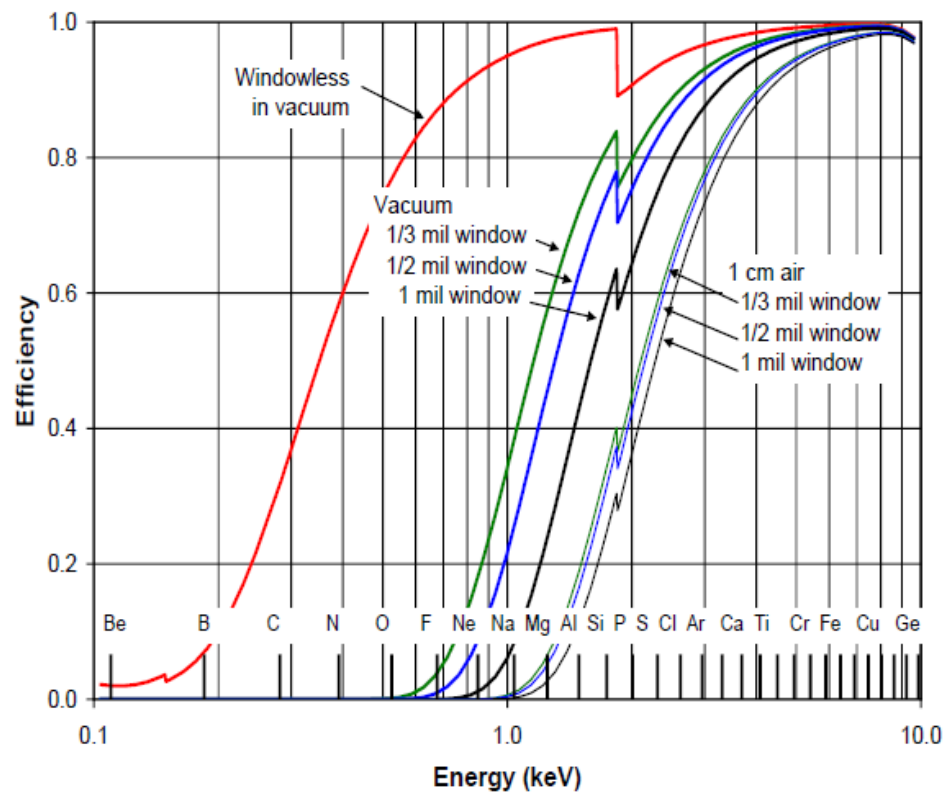


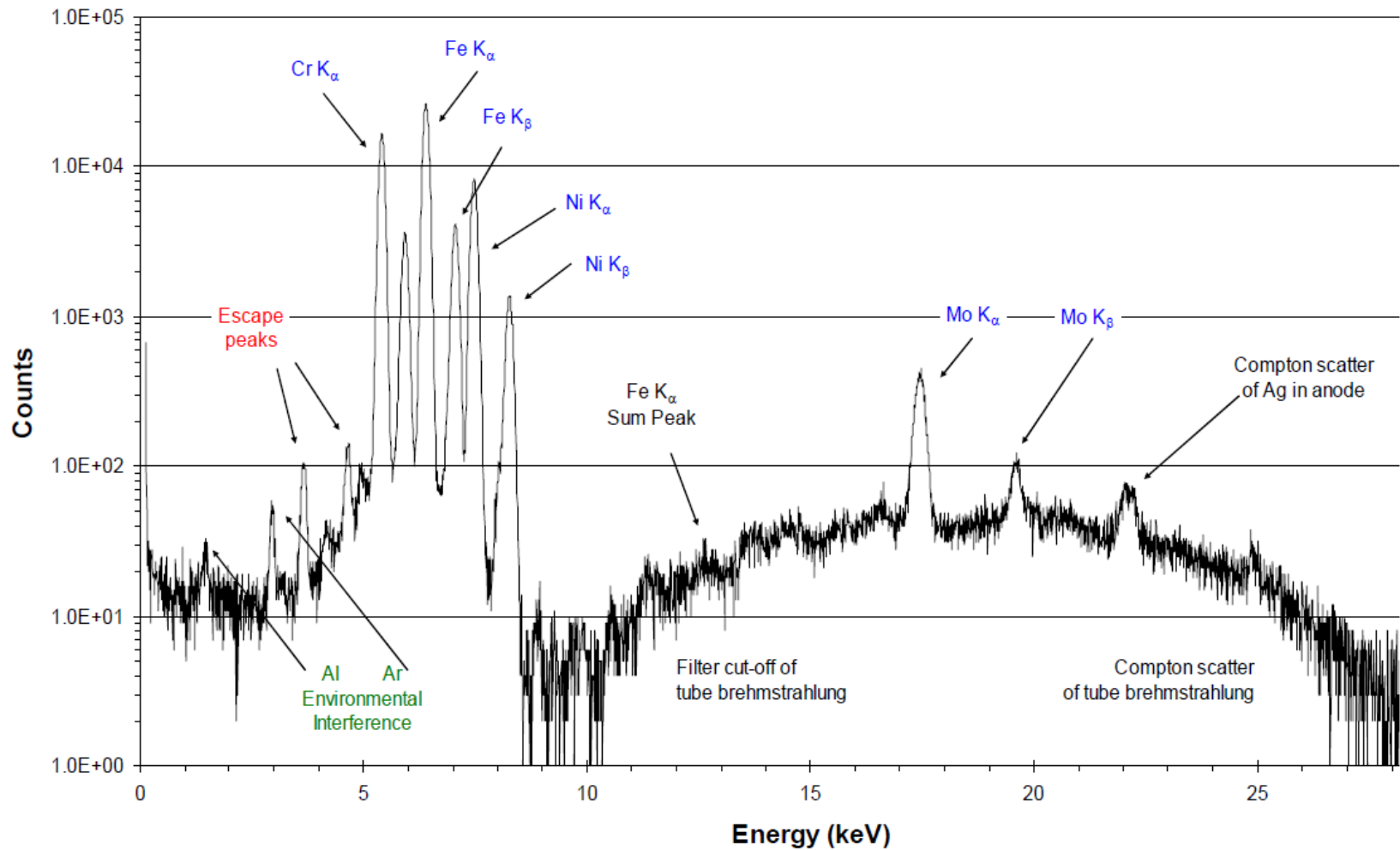
$$\Delta E = 2,355 \cdot \sqrt{F \cdot E \cdot \varepsilon}$$

*Príklad: rtg. žiarenie o energii 5,9 keV vyprodukuje v kremíku 1 640 elektrón-dierových párov (náboj $2,6 \cdot 10^{-16}$ C) , keďže na každých 3,6 eV odovzdanej energie je vytvorený jeden elektrón-dierový pár.

Účinnosť Si-PIN detektora ako funkcia energie registrovaného žiarenia:

Príklad: pre Al ($E = 1.49$ keV) je citlivosť **60%** vo vákuu, avšak len **16%** za prítomnosti vzduchovej medzery 1cm





Escape peaks: When the X-rays interact in the detector, they produce Si characteristics X-rays (1.75 keV). Some of these escape the detector. The deposited energy is reduced, e.g. a 6.4 keV X-ray (Fe K_{α}) deposits only 4.65 keV. Every feature in the spectrum will have an associated escape feature at 1.75 keV lower energy.

Photoelectron escape continuum: The Si characteristic X-ray may stop in the detector, but the photoelectron may escape the active volume. The electron loses energy continuously along its path, so the energy lost depends on the path length. Escaping electrons form a continuous distribution with the minimum energy deposited at the escape peak.

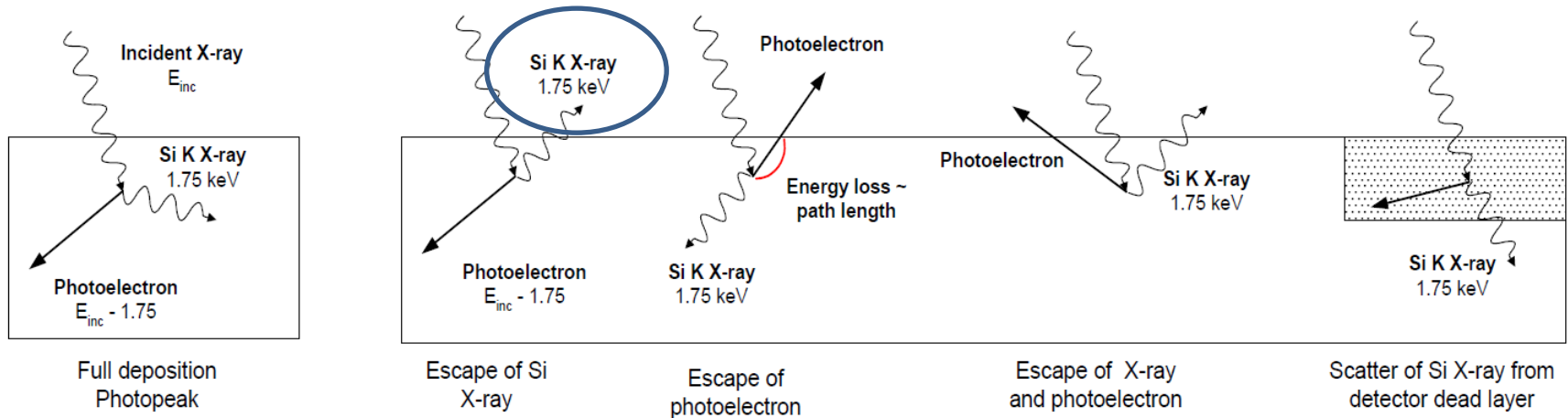
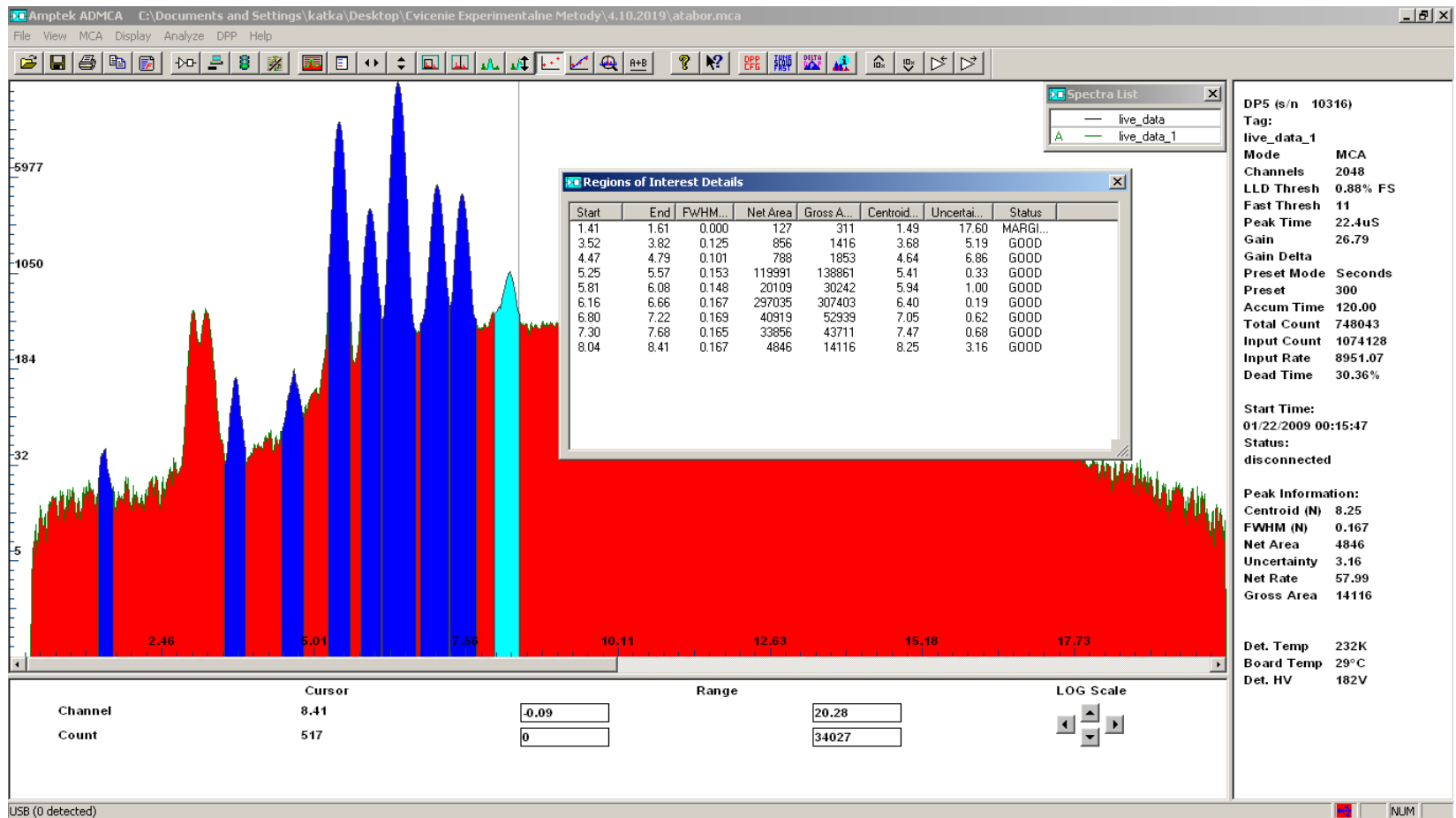


Figure 8. Sketches illustrating various X-ray interactions responsible for spectral features. The left-most diagram shows full energy deposition, responsible for the photopeak. The other sketches illustrate the escape of a Si characteristic X-ray (removing 1.75 keV), escape of the photoelectron (energy lost depends on the path length), both photoelectron and X-ray escaping, and a photon interacting in the dead layer of the detector, where the Si X-ray reaches the active volume.

Spektrum → početnosť vs. kanál → kalibrácia pomocou referenčnej vzorky známeho zloženia → početnosť vs. energia → identifikácia pík



Mosleyho zákon:

- Energia elektrónu na n-hladine:

$$E_n = -hc \frac{R_\infty Z^2}{n^2} = -\frac{R_{E\infty} Z^2}{n^2}$$

$$R_\infty = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}; R_{E\infty} = 13.06 \text{ eV}, Z - \text{náboj jadra}$$

- Prechod z hladiny E_i na E_f – emisia fotónu:

$$E_i - E_f = h\nu$$

- $K\alpha$ prechod z L-vrstvy ($n=2$) na K-vrstvu ($n=1$):

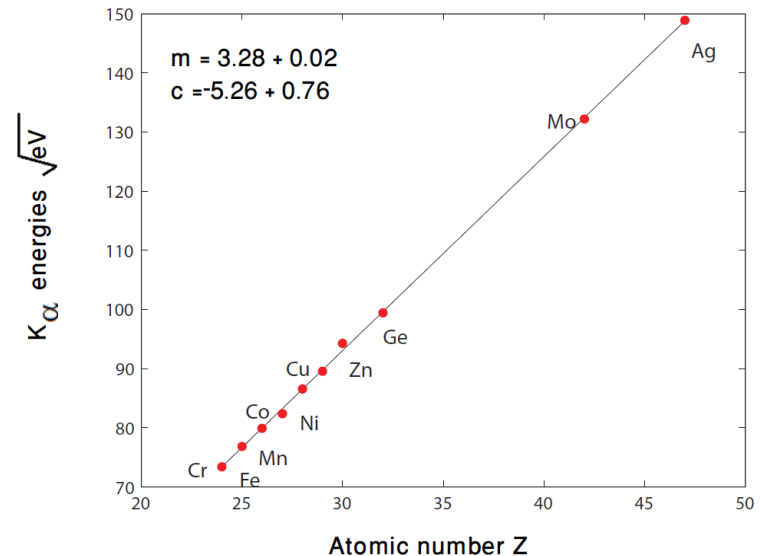
$$E_{K\alpha} = -R_\infty Z^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2} \right) = \frac{3R_\infty Z^2}{4}$$

- Moseley

$$E_{K\alpha} = \frac{3R_{E\infty}(Z-1)^2}{4}$$

-

$$E_{K\alpha} = \frac{3R_{E\infty} Z_{eff}^2}{4}$$



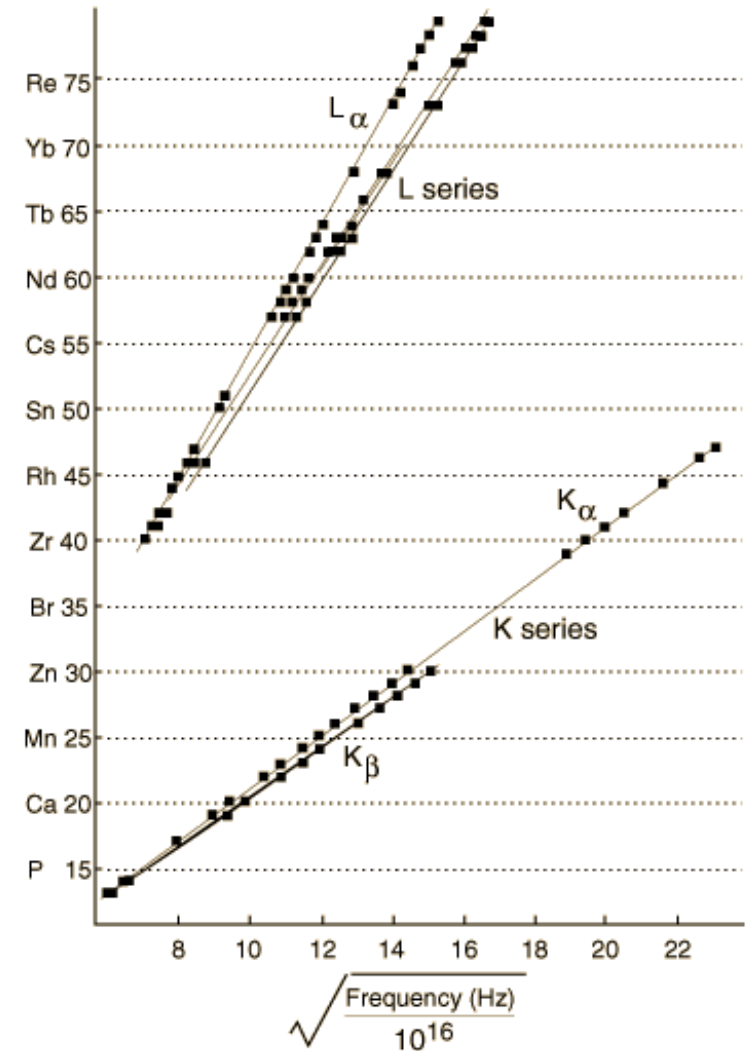
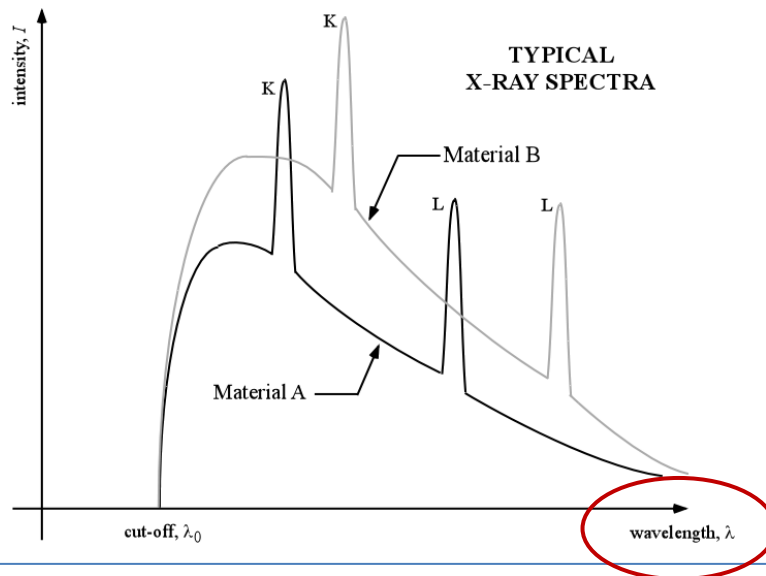
Mosleyho zákon:

$$\sqrt{f} = k_1 \cdot (Z - k_2)$$

- f – frekvencia emisnej čiary
- k_1, k_2 – konštanty závislé od typu čiary
- Z – protónové číslo

⇒ Ťažšie prvky ⇒ vyššie energie ($Z_A < Z_B$)

⇒ L-čiarly nižšia energia ako K-čiarly



Vyhodnotenie xrf spektra:

Napr. programy *ADMCA* a *XRS FP*:

- ❑ stanovenie energií charakteristických čiar (poloha píkov) – identifikácia prvkov prítomných vo vzorke (kvalitatívna analýza)
- ❑ analýza intenzít emisných čiar (plocha píkov) – informácia o koncentrácii skúmaného prvku vo vyšetřovanom materiále (kvantitatívna analýza);
(Vplyv účinnosti detektora, geometrie, hrúbky vzorky a ďalších interakčných procesov vo vzorke \Rightarrow komplikovaná závislosť intenzít čiar a koncentrácie príslušného prvku)

Identifikácia charakteristických píkov:

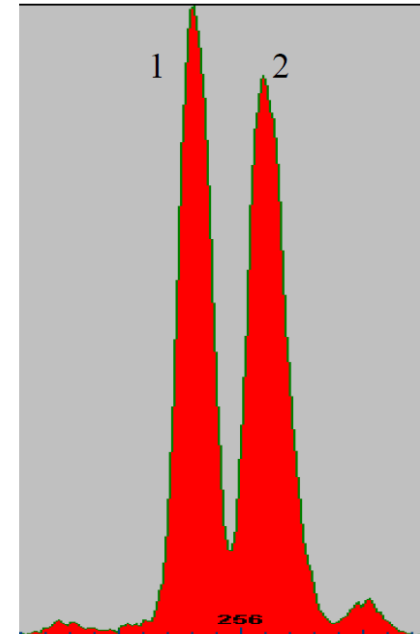
- **Jednoduchá** v prípade dobre rozlíšených píkov (vzdialenosť > 2×FWHM)
- **Zložitejšia** v prípade komplexného spektra obsahujúceho prekrývajúce sa píky

Charakteristický pík má tvar Gaussovho rozdelenia:

$$N(E) = N_0 \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{E - E_0}{\sigma} \right)^2 \right]$$

(reálne - odchýlky možné, napr. vysoké početnosti, Comptonovský príspevok z dôvodu špecifickej orientácie vzorky, a i.)

Metóda korekcie polohy a plochy píku:
založená na známych pomeroch intenzít prechodov



XRAYLIB: http://ftp.esrf.eu/pub/scisoft/xraylib/xraylib_tables_v2.3.pdf

Element: Fe, Z= 26

Edge energy, radiation ratio and jump for Fe (Z= 26)

	L_3 $2p_{3/2}$	L_2 $2p_{1/2}$	L_1 $2s_{1/2}$	K $1s_{1/2}$
Edge [keV]	0.708	0.721	0.846	7.112
Fluor Yield (xraylib)	0.006	0.002	0.001	0.336
Fluor Yield (Krause)	0.006	0.006	0.001	0.340
Jump Factor	3.099	1.400	1.129	7.893

$$J = 1 - \frac{1}{r_S}$$

J - jump factor
 r_S - absorption edge jump ratio

XRF line energies and fractional radiative rate for Fe (Z= 26)

	KL_3 $K\alpha_1$	KL_2 $K\alpha_2$	KM_3 $K\beta_1$	KM_2 $K\beta_3$
Line energy [keV]	6.404	6.391	7.058	7.058
Radiative rate	0.581	0.297	0.081	0.041

	L_1M_3 $L\beta_3$	L_2M_4 $L\beta_1$	L_2N_4 $L\gamma_1$	L_3M_5 $L\alpha_1$	L_3M_1 Ll
Line energy [keV]	0.792	0.718	-	0.705	0.615
Radiative rate	0.632	0.910	-	0.814	0.086

Radiative rate →
 pravdepodobnosť
 emisie danej
 energie

Kvantifikácia = určenie koncentrácie prvku vo vzorke z meraného fluorescenčného signálu príslušného prvku

Ideálne:

lineárna korelácia

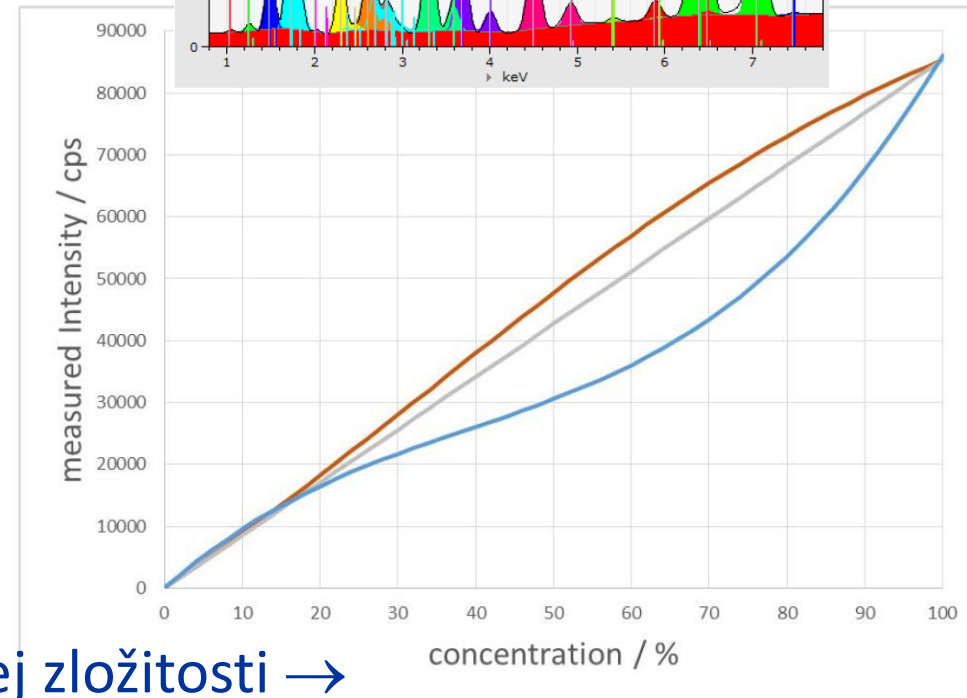
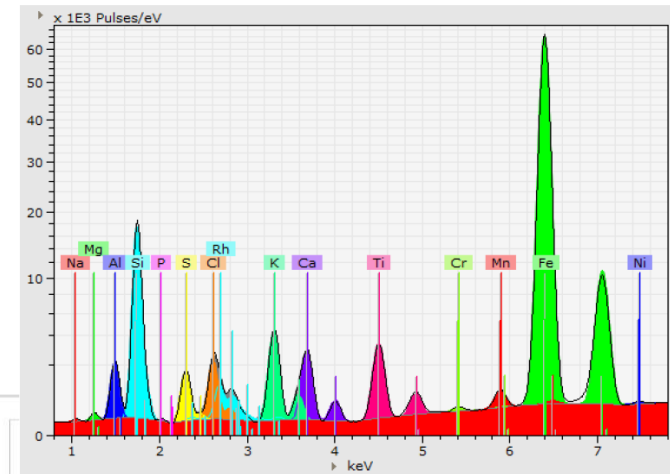
Reálne:

medziprvkové efekty

→ odchýlka od linearity

Korelácia meraných intenzít a koncentrácie prvku

→ kvantifikačné modely rôznej zložitosti →



□ Fyzikálne modely (Fundamental parameters methods - FP)

- výpočet zohľadňujúci “všetky” fyzikálne procesy využívajúci známe účinné prierezy a pravdepodobnosti
- bez potreby štandardov
- vzorka musí „sediť“ s modelom (rozmery, hustota,...)

□ Matematické modely (Empirické, Lucas-Tooth model - LT)

- priama korelácia medzi meranými intenzitami a koncentraciami
- merané spektrá sú porovnané s dostatočne podobnými referenčnými spektrami
- potreba väčšieho množstva štandardov

□ Zmiešané modely

One of many ways to write down Sherman's equation:

- štandardami podporená FP metóda
$$I_{n,i} = K_i \cdot \int_{E_{abs,i}}^{E_{max}} \int_{x=0}^D I_0(E) \cdot e^{\frac{-\mu_S(E) \cdot \rho_S \cdot x}{\sin(\varphi_{in})}} \cdot C_i \cdot \tau_{i,E} \cdot Q_i(E, E_{\bar{n}}) \cdot e^{\frac{-\mu_S(E_{\bar{n}}) \cdot \rho_S \cdot x}{\sin(\varphi_{out})}} \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon^D dx dE$$
- FP-modelom podporené empirické modely

Zoslabenie zväzku fotónov → absorpčný zákon:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu d} = e^{-\frac{\mu}{\rho} x}$$

$$x = \rho d$$

$$d = \frac{1}{\rho} \ln \frac{I_0}{I} = -\frac{1}{\mu} \ln \frac{I}{I_0}$$

$\frac{\mu}{\rho}$ - hmotnostný koeficient zoslabenia [cm^2/g]

μ - lineárny koeficient zoslabenia [cm^{-1}]

x - plošná hustota [g/cm^2]

d - hrúbka [cm]

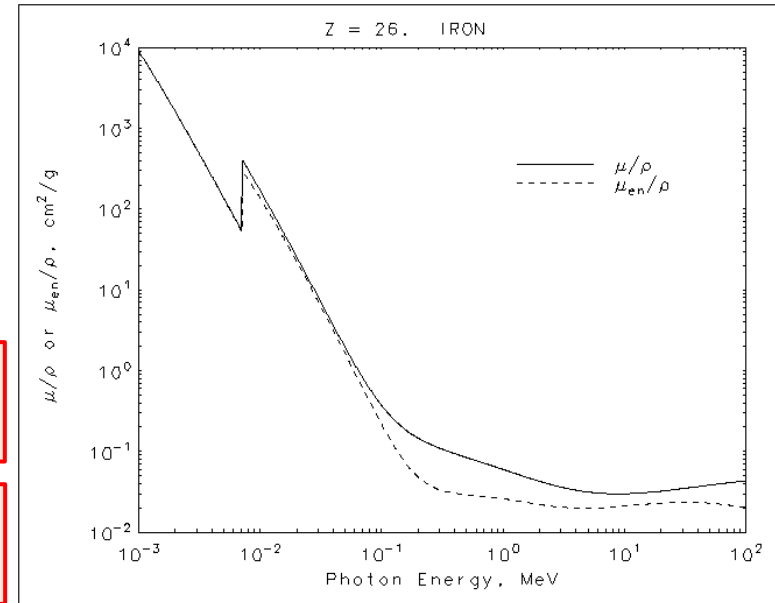
ρ - (objemová) hustota [g/cm^3]

Hĺbka vniku:

$$d = -\frac{1}{\mu} \ln \frac{I}{I_0} = -\frac{1}{\mu} \ln \frac{1}{e} = \frac{1}{\mu}$$

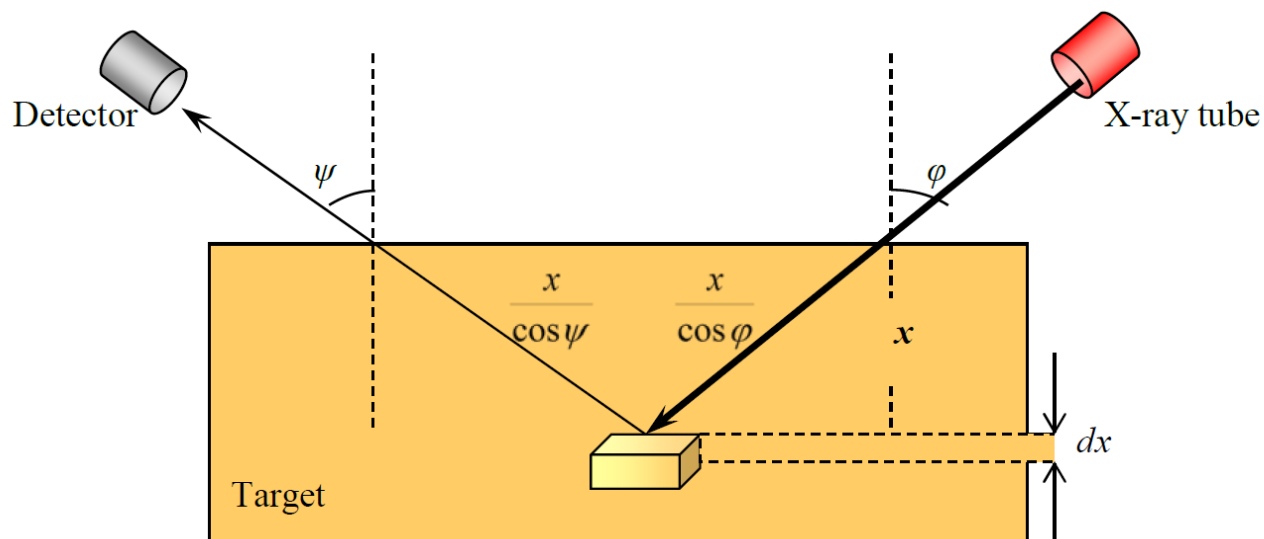
Polhrúbka:

$$d_{1/2} = -\frac{1}{\mu} \ln \frac{I}{I_0} = -\frac{1}{\mu} \ln \frac{1}{2} = \frac{\ln 2}{\mu}$$



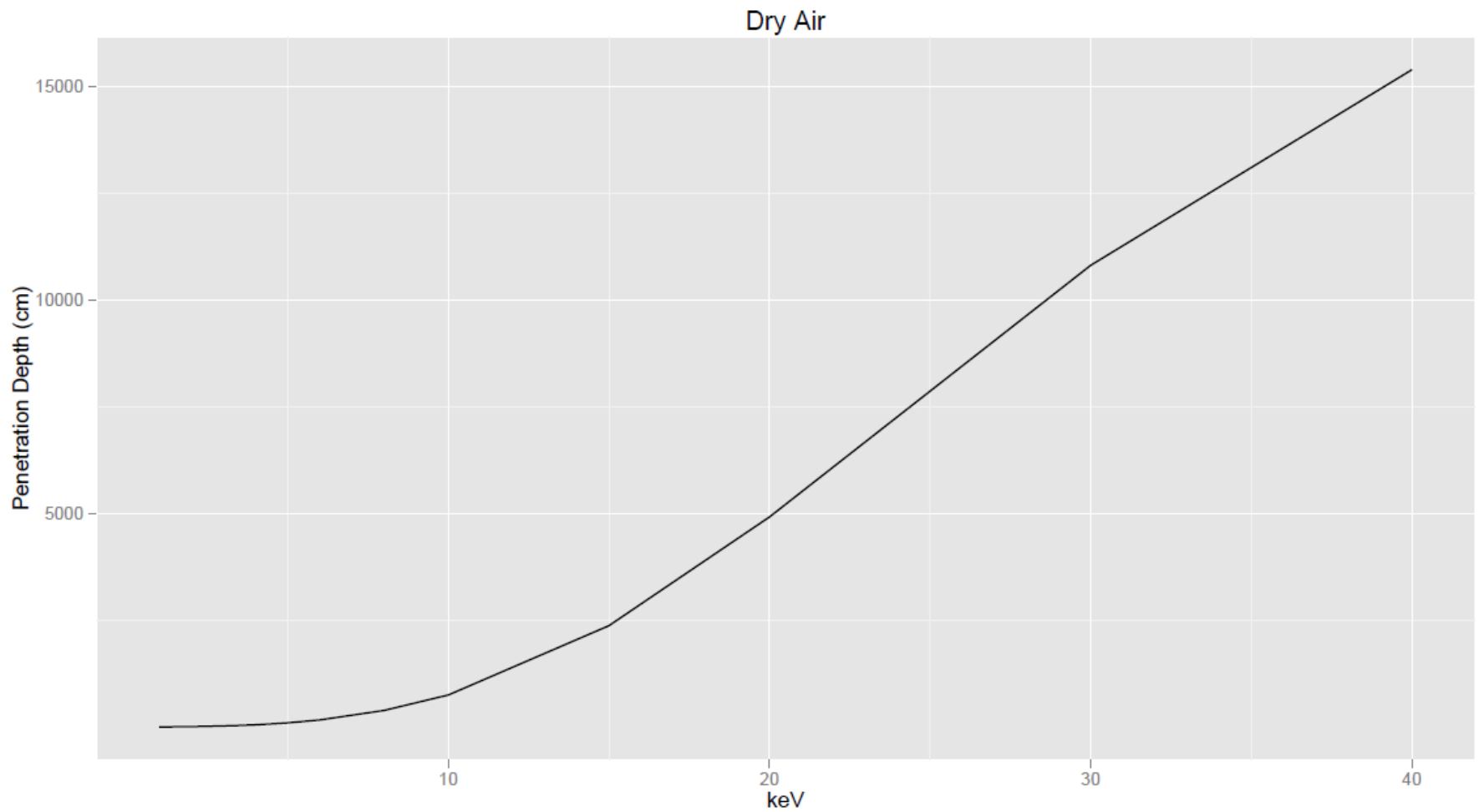
Konfigurácia reálneho experimentu:

$\varphi = \psi = 45^\circ$ - redukcia príspevku rozptylu - Compton, Rayleigh



$$N_{1d} = N_{10} \exp(-\mu_{1t} \rho_t d / \cos \varphi),$$

$$N_{id} = N_{i0} \exp(-\mu_{it} \rho_t d / \cos \psi)$$



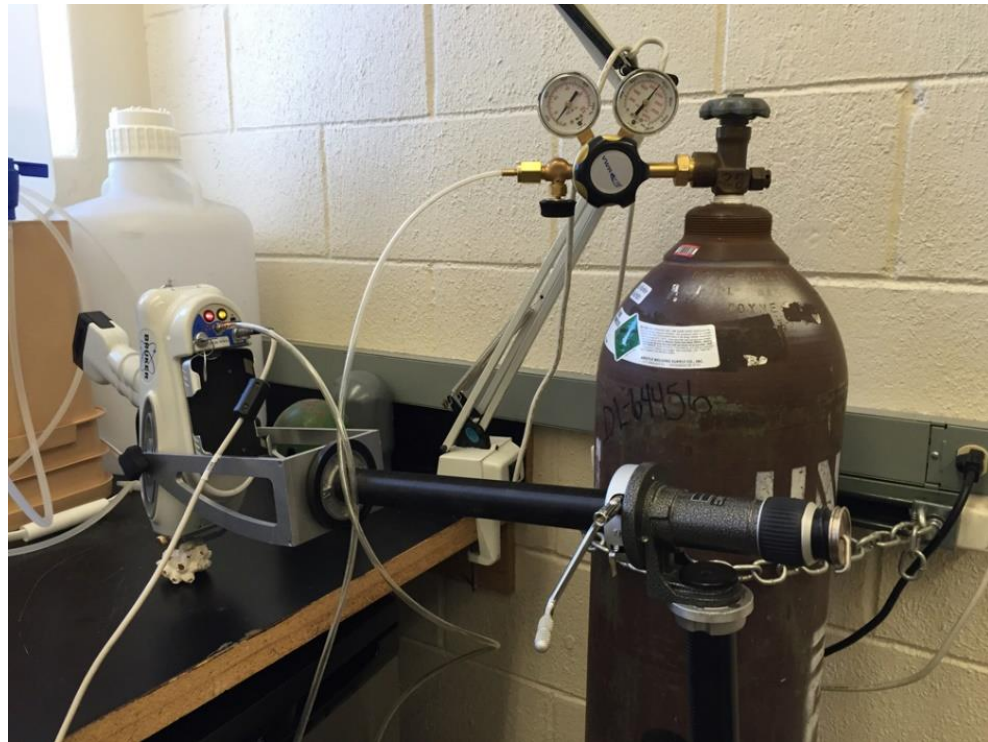
- Energia žiarenia
- Zloženie vzorky
- Hustota vzorky

⇒ Prvky s vyššími hodnotami energií sú v nízkych koncentráciach identifikovateľné ľahšie!

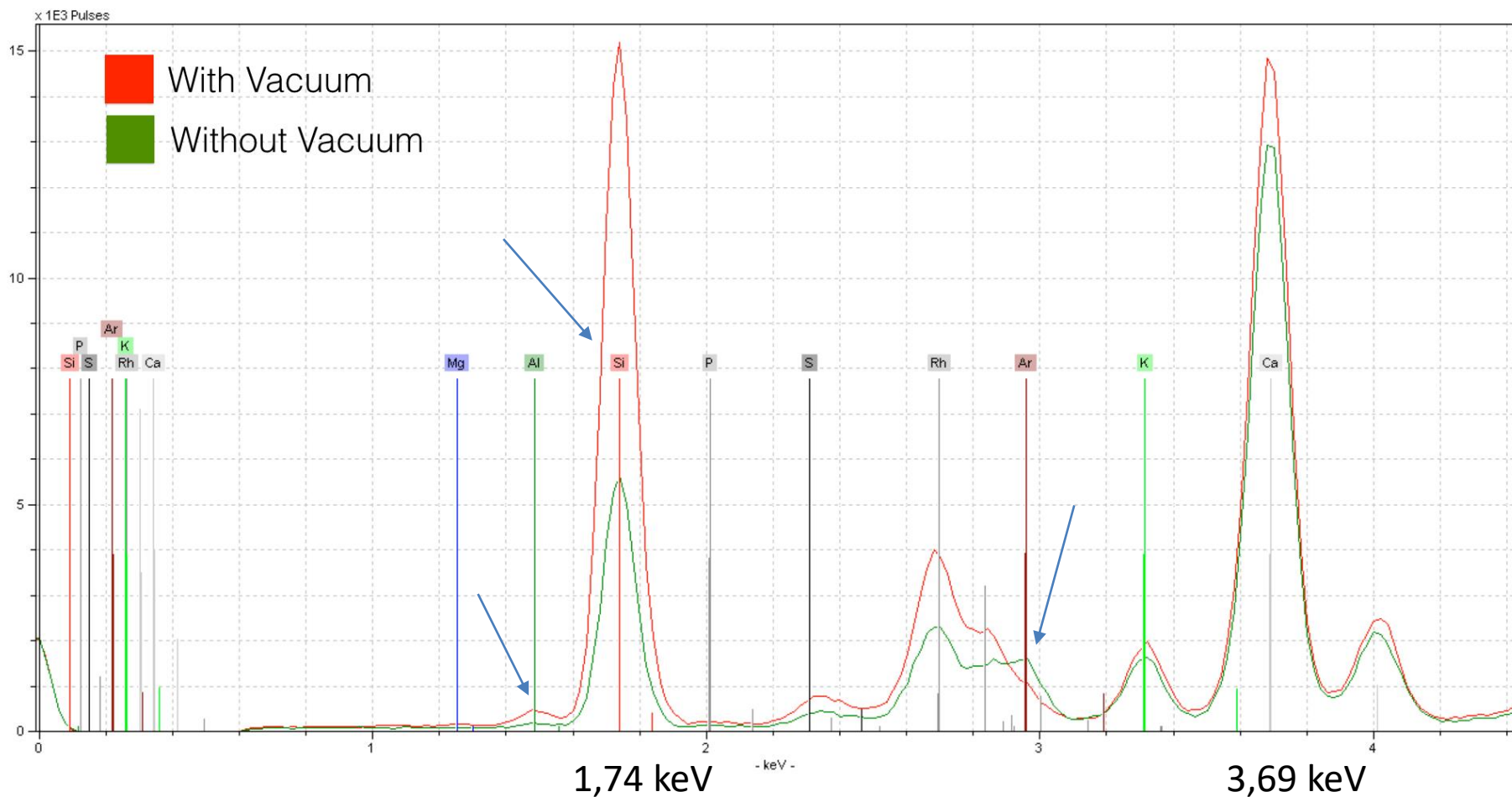
Element	Emission Line	Energy (keV)	Depth (μm)
O	Kα1	0.53	0.01
Na	Kα1	1.04	7
Mg	Kα1	1.2	9.6
Al	Kα1	1.47	17
Si	Kα1	1.74	27
P	Kα1	2.01	13
Ca	Kα1	3.69	64
Cr	Kα1	5.41	192
Fe	Kα1	6.40	300
Cu	Kα1	8.01	580
Zn	Kα1	8.64	770
Pb	Lα1	10.55	1 130
Zr	Kα1	15.78	3 840

- Vplyv atmosféry a materiálu okienka aparatury
(napr. HHXRF – plastové ochranné okienko)
- Čím ľahší prvok → tým významnejší vplyv!

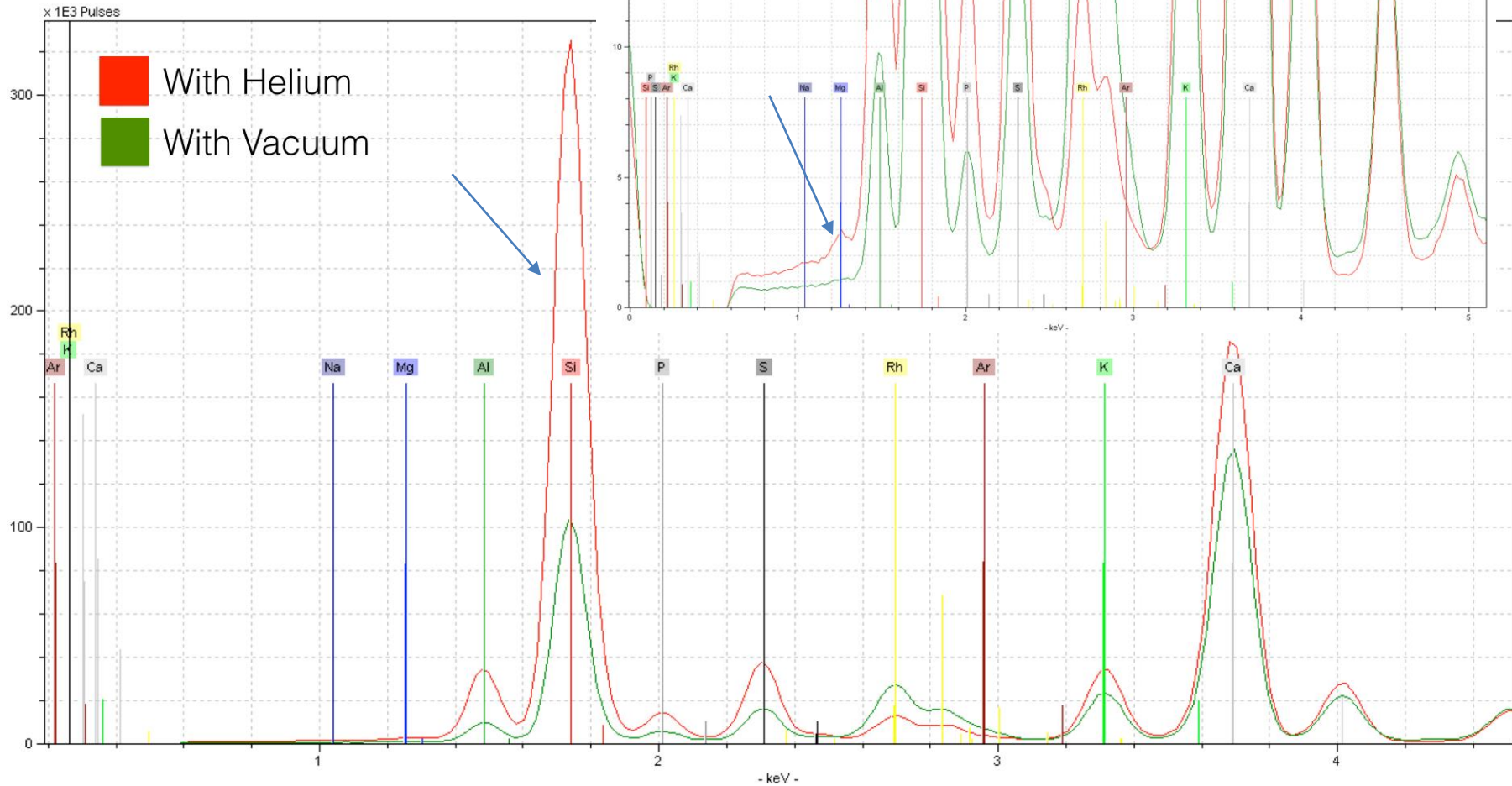
- ✓ Vzduch
- ✓ Vákuum
- ✓ Hélium



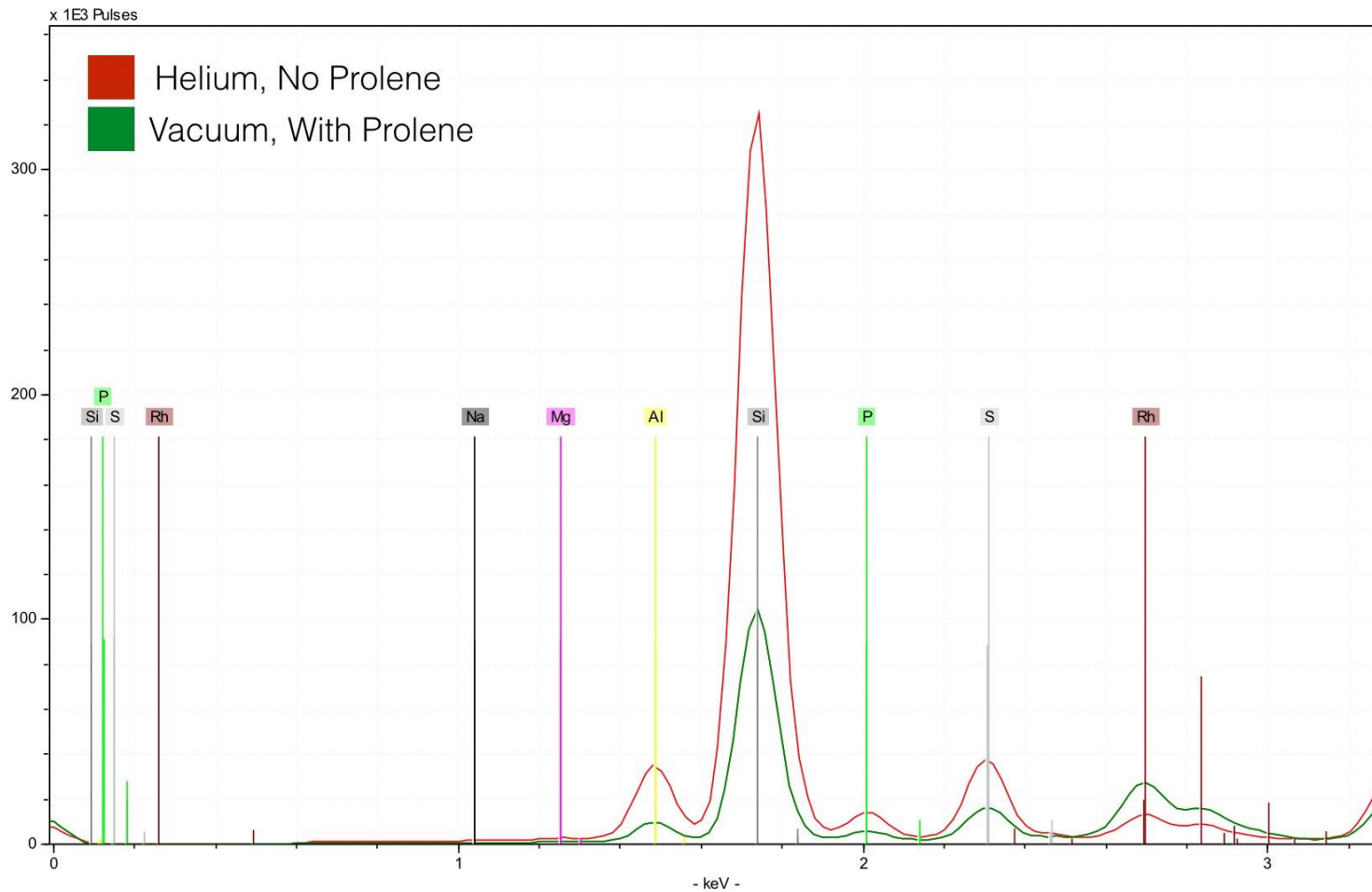
Vzduch – vákuum:



Hélium – vákuum:

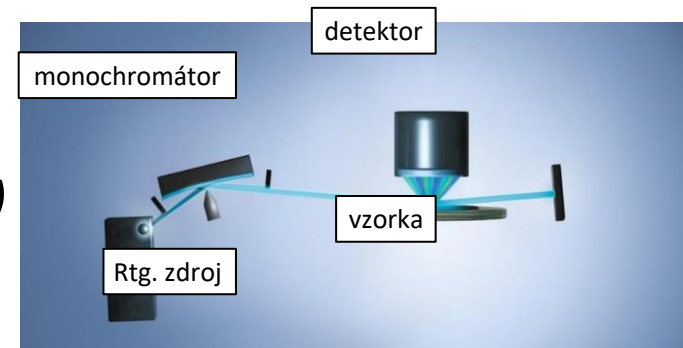


Vplyv okienka:



Rozdelenie XRF podľa geometrie:

- **GIXRF** (*grazing-incidence x-ray fluorescence*)
modulácia uhla dopadu
okolo kritického uhla – hĺbkový profil,
3D prvková distribúcia na nm škále
- **TXRF** (*total reflection x-ray fluorescence*)
statická metóda, totálny odraz, uhol dopadu niekoľko min,
tenká vzorka, hĺbka vniku niekoľko nm, vyššia presnosť (0,01 pg)
- **μ-XRF, 3D-μ-XRF** (*micro x-ray fluorescence*)
fokusácia zväzku, rozlíšenie rádovo μm, (3D profil)
- **XAS** (*X-ray absorption spectroscopy*)



Rozdelenie podľa spôsobu detekcie:

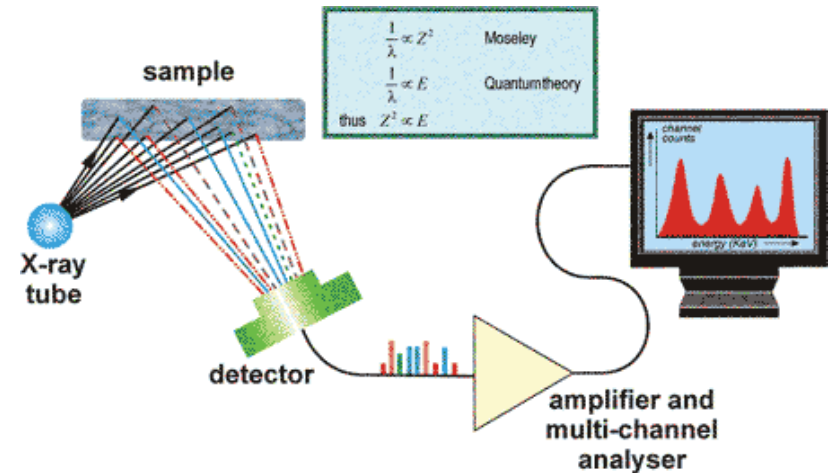
➤ EDXRF

(energy dispersive x-ray fluorescence)

žiarenie registrované v celom

energetickom rozsahu

energetické rozlíšenie 120-600 eV pre
5,9 keV (Mn K_{α}); detekčný limit lepší pre
ťažké prvky



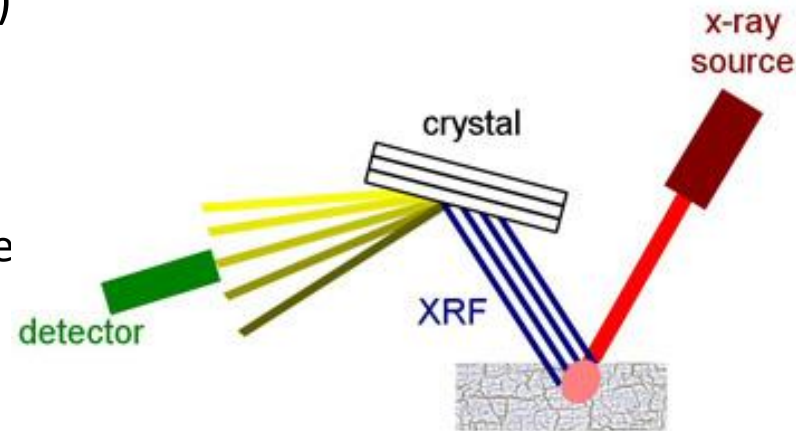
➤ WDXRF

(wavelength dispersive x-ray fluorescence)

žiarenie separované podľa energie

difrakciou na kryštáli

energetické rozlíšenie 5-20 eV pre 5,9 keV (Mn K_{α}), lepšie detekčné limity, ale drahé zariadenie
(kryštál, optika) a dlhé časy merania, 100x
nižšia účinnosť



Výhody:

- ✓ nedeštruktívnosť
- ✓ dostupnosť
- ✓ rýchlosť (sekundy až minúty)
- ✓ dobrá presnosť $\mu\text{g/g}$ (ppm)
- ✓ nezávislosť od chemických väzieb
- ✓ možnosť analýz v teréne („in-situ“) → prenosné XRF analyzátory
- ✓ jednoduchá, resp. takmer žiadna príprava vzorky
- ✓ rozsah analyzovaných prvkov - teoreticky: prvky ľahšie ako bór ${}_{5}\text{B}$, optimálne od fluóru ${}_{9}\text{F}$, dobré hodnoty od sodíka ${}_{11}\text{Na}$ → po ${}_{92}\text{U}$

Nevýhody:

- ✓ detekčný limit typicky 10 ppm
- ✓ presnosť → relatívna chyba niekoľko %
- ✓ obtiažna identifikácia ľahkých prvkov
 - absorpcia žiarenia pred dopadom na detector
 - preferencia deexcitácie emisiou Augerových elektrónov
- ✓ environmentálne artefakty v spektre
- ✓ zložitosť výpočtu pri použití metódy fundamentálnych parametrov

Dobré výsledky vyžadujú:

- ✓ prípravu vzorky (mletie, miešanie s pojivom, lisovanie)
- ✓ optimalizáciu meracej aparatury (atmosféra, parametre elektroniky,..)
- ✓ vhodné kalibračné štandardy (matrica podobného zloženia)

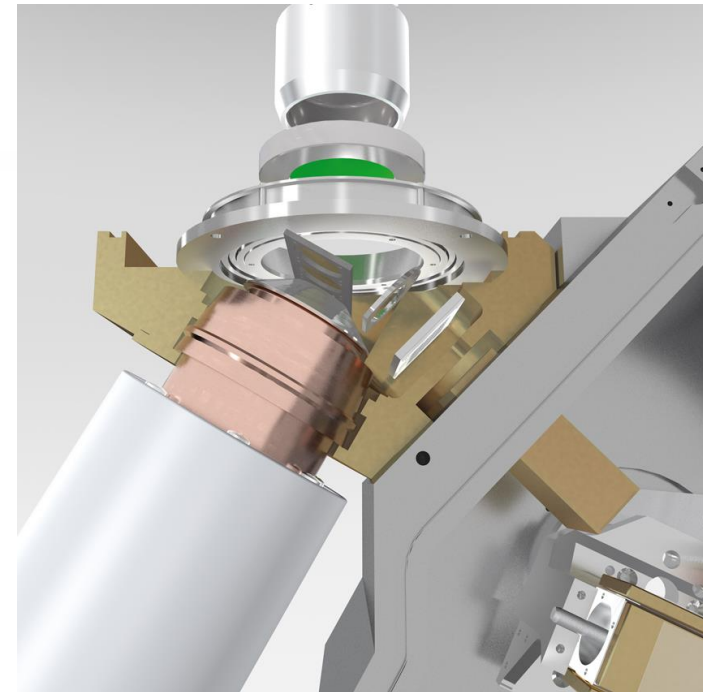
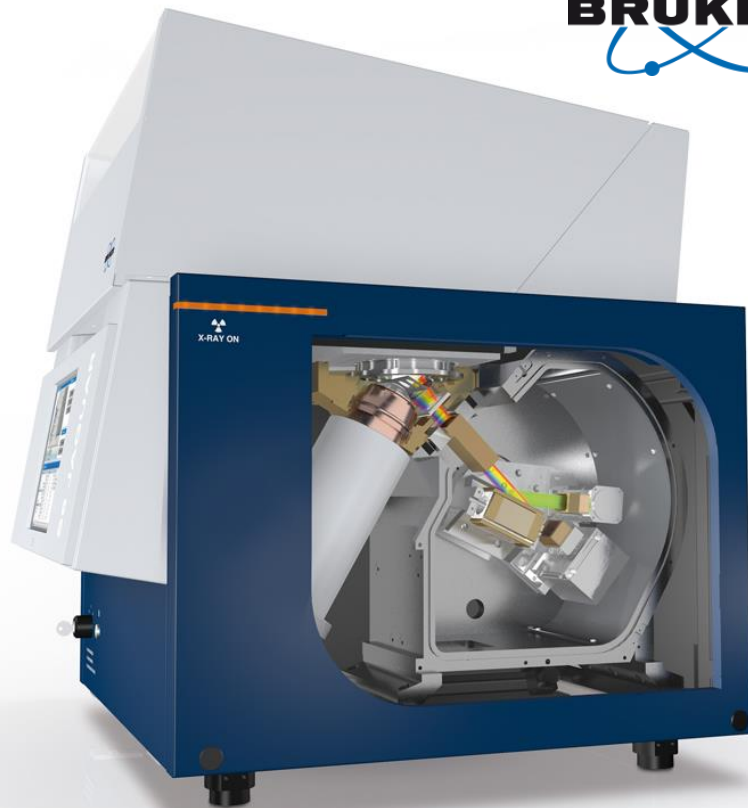
EDXRF



Technical details:

<https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-fluorescence/s2-polar.html>

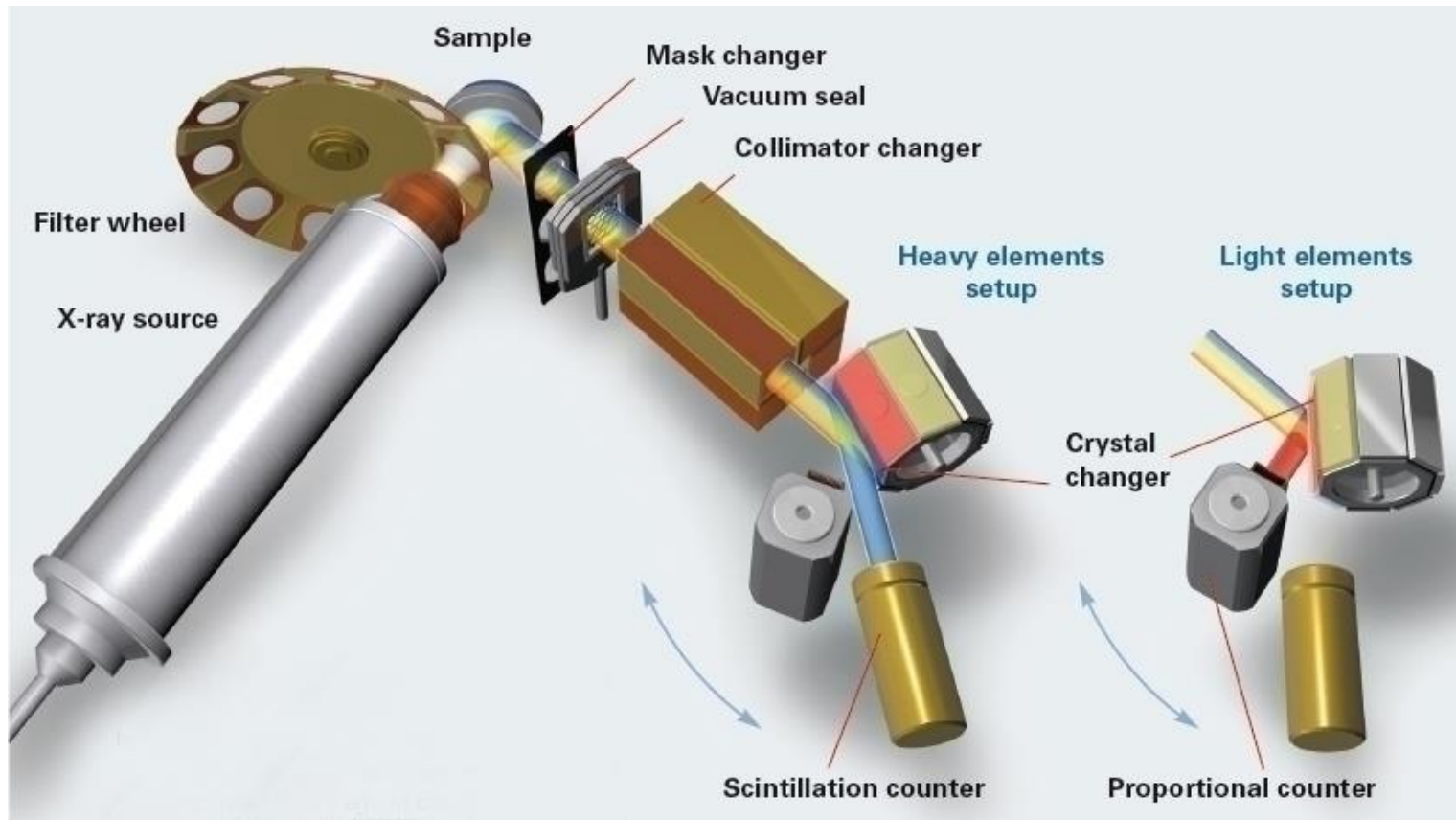
WDXRF



Technical details:

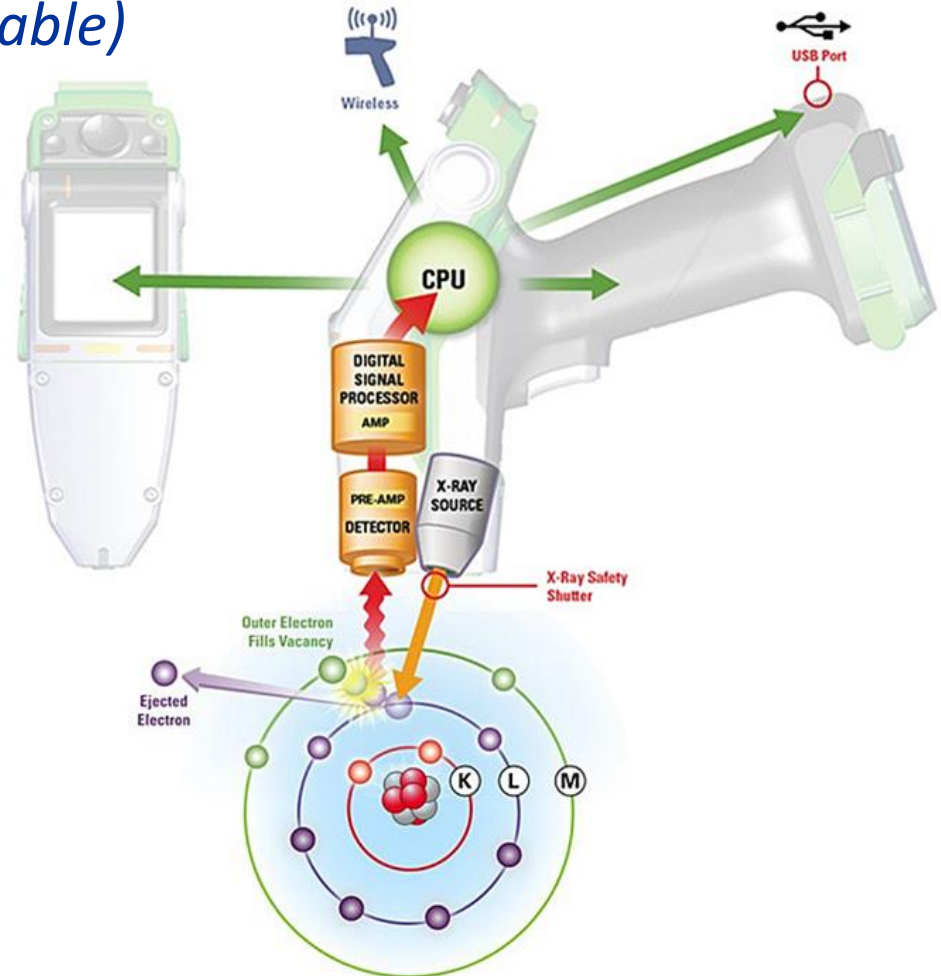
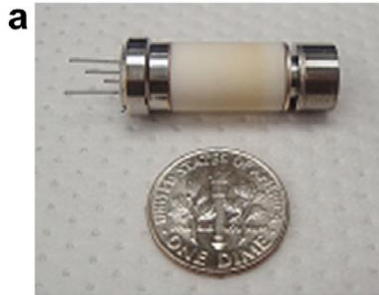
[https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-fluorescence/s6-jaguar.html?campaign=S6-Jaguar-Europe-\(XRF\)&gclid=EAlaIQobChMIx-GL-M3R7AIVhpSyCh015wIXEAAAYASAAEgJk2_D_BwE](https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-fluorescence/s6-jaguar.html?campaign=S6-Jaguar-Europe-(XRF)&gclid=EAlaIQobChMIx-GL-M3R7AIVhpSyCh015wIXEAAAYASAAEgJk2_D_BwE)

WDXRF



HHXRF (Hand Held), PXRF (Portable)

Miniaturný rtg. zdroj: MOXTEK



HHXRF (Hand Held), PXRF (Portable)



TRACER 5g		
Element	LOD (PPM)	Sensitivity (Counts/PPM)
Na	312	0.62
Mg	122	2.13
Al	134	4.41
Ca	24	14.04
Fe	50	25.87

TRACER 5g

Detector window: 1 μm Graphene

Analysis range: Detects from ${}^9\text{F}$ to ${}^{92}\text{U}$

(with He atmosphere, removal of the instrument analysis window);

analyzes from ${}^{11}\text{Na}$ - ${}^{92}\text{U}$

Ideal for art, archeology and advanced materials applications



TRACER 5i		
Element	LOD (PPM)	Sensitivity (Counts/PPM)
Na	828	0.20
Mg	185	1.17
Al	177	3.08
Ca	22	16.10
Fe	48	30.03

TRACER 5i

Detector window: 8 μm Beryllium

Analysis range: Detects from ${}^{11}\text{Na}$ to ${}^{92}\text{U}$;

analyzes from ${}^{12}\text{Mg}$ - ${}^{92}\text{U}$

Ideal for geosciences applications

LOD = Limit Of Detection

HHXRF (Hand Held), PXRF (Portable)

Aplikácie:

- nutričné prvky v krmive – Ca:P, Na
- Fe v kakaovom prášku
- P v oleji (fosfáty)



- identifikácia zdroja kontaminantov v potravinárskej produkcii – sklo, kovy, plasty, keramika, kamene – odkiaľ?

Illustration of baking production line equipment



Physical contaminants can enter food products from wear and tear of equipment



Metal



Stone and ceramic



Glass

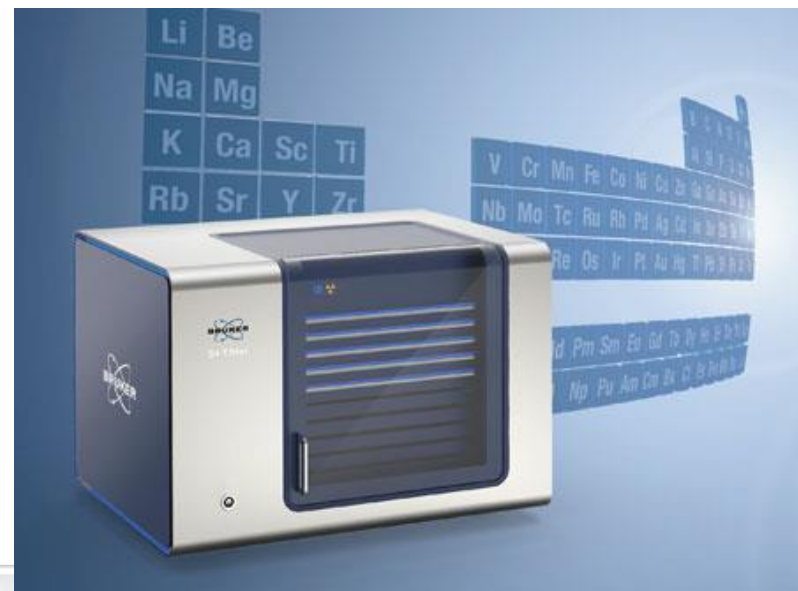
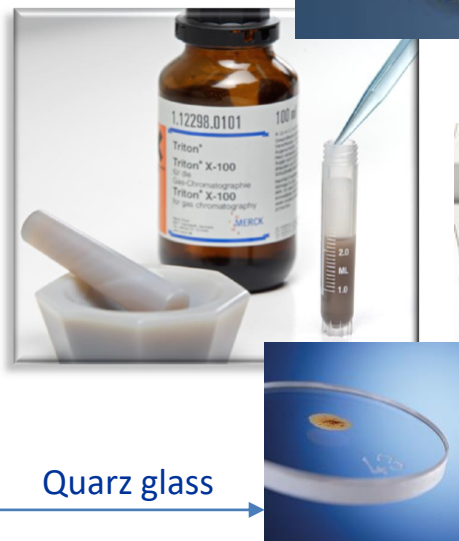
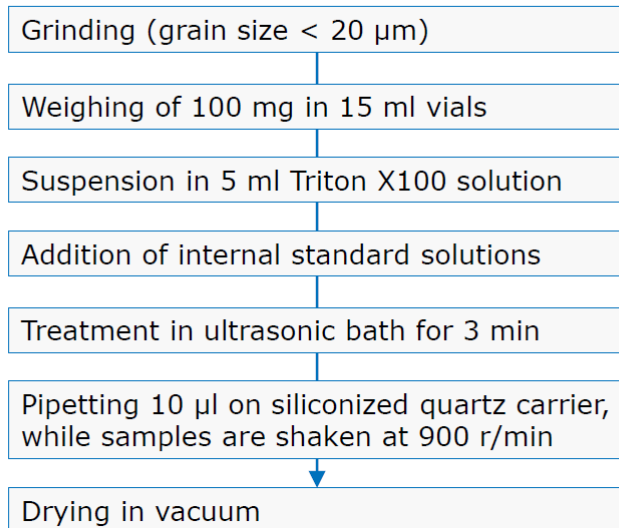


Plastic and rubber

TXRF (Total Reflection XRF)


- ✓ **Ultra-Trace Element Analysis**
- ✓ LOD in the sub-ppb range
- ✓ alternatíva k ICP → výhoda: široká škála vzoriek na rôznych nosičoch, na rozdiel od ICP – len rozpustené kvapalné vzorky, + rýchlosť a náklady


Sample preparation





S4 T-STAR – Measurement program


1 H Hydrogen																	2 He Helium
3 Li Lithium	4 Be Beryllium											5 B Boron	6 C Carbon	7 N Nitrogen	8 O Oxygen	9 F Fluorine	10 Ne Neon
11 Na Sodium	12 Mg Magnesium											13 Al Aluminium	14 Si Silicon	15 P Phosphorus	16 S Sulphur	17 Cl Chlorine	18 Ar Argon
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titanium	23 V Vanadium	24 Cr Chromium	25 Mn Manganese	26 Fe Iron	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Copper	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Selenium	35 Br Bromine	36 Kr Krypton
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdenum	43 Tc Technetium	44 Ru Ruthenium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Silver	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sb Antimony	51 Sn Tin	52 Te Tellurium	53 I Iodine	54 Xe Xenon
55 Cs Cesium	56 Ba Barium	57 La Lanthanum	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantalum	74 W Tungsten	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platinum	79 Au Gold	80 Hg Mercury	81 Tl Thallium	82 Pb Lead	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astatine	86 Rn Radon
67 Fr Francium	88 Ra Radium	89 Ac Actinium															
			L Lanthanides	58 Ce Cerium	59 Pr Praseodymium	60 Nd Neodymium	61 Pm Promethium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Th Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutetium
			Ac Actinides	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Americium	96 Cm Curium	97 Bk Berkelium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobelium	103 Lr Lawrencium


 Impossible to analyse

 Analysed using K-lines (Mo-K excitation)

 Analysed using K-lines (W-Brems excitation)

 Internal standards

 Analysed using L-lines (Mo-K excitation)

 Analysed using K-lines (W-L excitation)

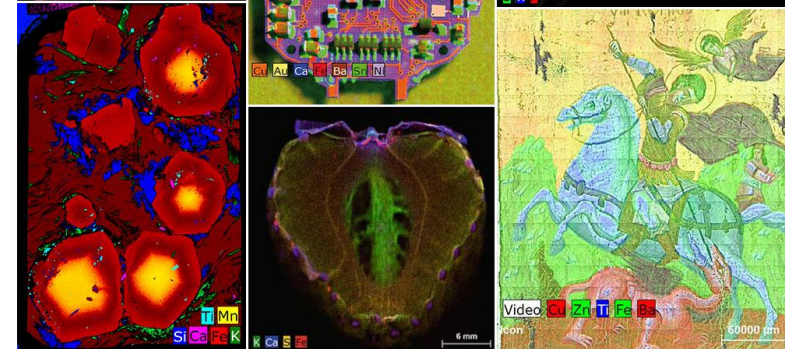
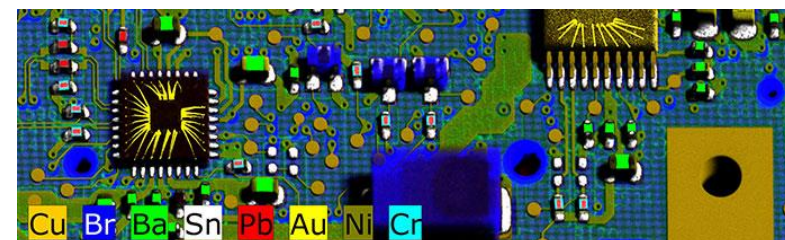
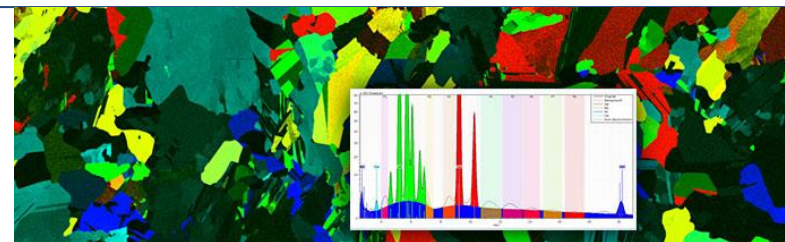
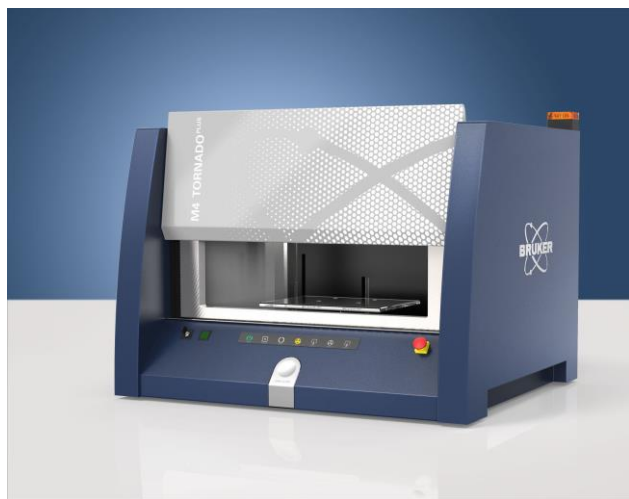
TXRF (Total Reflection XRF)

- ✓ Farmaceutický priemysel
(detekcia katalyzátorov v aktívnych zložkách a aditívach)
- ✓ Výživové doplnky: Ca, P, Mg, Zn, Se, I, Mo
- ✓ Potraviny:
 - stopové prvky: Ca, P, Mg, Na, K, Cl, Fe, Zn, Cu, Se, I
 - ťažké kovy: As, Cd, Pb, (Hg)
 - vzorky pevné (sušenie, mletie..) aj kvapalné (mlieko: Na, Mg, I,...od Na po U)
- ✓ Životné prostredie: kontaminácia odpadových vôd tepelných elektrární selénom



μ XRF

- ✓ Priestorové rozlíšenie priemeru rádovo μm , fokusácia lúča úzkou štrbinou, vysoká intenzita fokusovaného zväzku, lepšie rozlíšenie pre malé rozmery
- ✓ Aplikácie: súdnictvo (odtlačky prstov – NaCl, KCl), prvkové mapy, mineralógia, elektronika, analýza viacvrstvových náterov, detekcia mikrokontaminácie, biológia a životné prostredie.



- ❖ kovospracujúci priemysel
- ❖ sklo, keramika a stavebné materiály
- ❖ nátery a produkty na báze minerálnych olejov
- ❖ historické objekty a umelecké predmety (pigmenty v maľbách, zisťovanie pravosti umeleckých predmetov, dátovanie v archeológii)
- ❖ prítomnosť ťažkých kovov
 - ☐ biologické vzorky, napr. vlasy, kosti, krv
 - ☐ potraviny, vzorky z prostredia – vzduch, voda, pôda
- ❖ štúdium meteoritov

❖ štúdium meteoritov

AN XRF STUDY OF METEORITES. K.C. Daviau^{1,2}, R.G. Mayne¹, and A.J. Ehlmann¹. ¹Department of Geology, TCU Box 298830, Texas Christian University, Fort Worth, TX 76109, ² Department of Physics, Bard College, P.O. Box 5000, Annandale-on-Hudson, NY 12504-5000

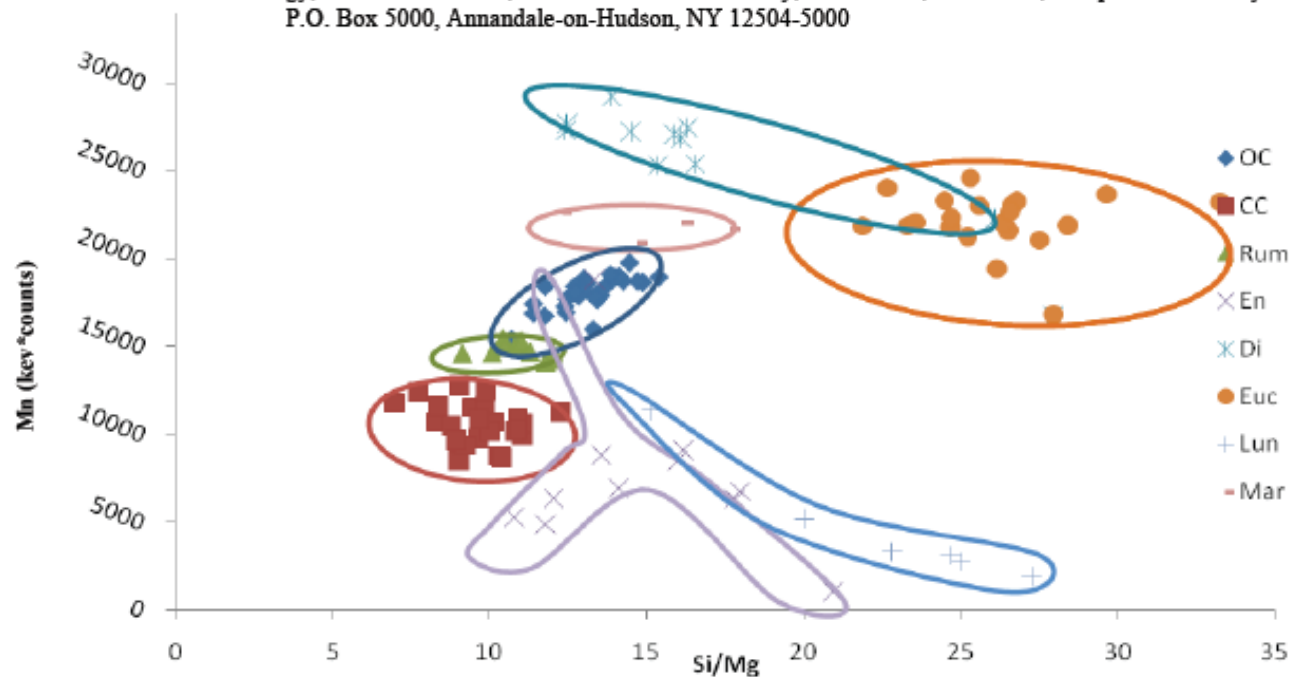


Figure 1. A graph of Si/Mg vs Mn for each group of meteorites examined
 Key: OC=ordinary chondrite, CC=carbonaceous chondrite, Rum=rumurutiite,
 En=enstatite chondrite, Di=diogenite, Euc=eucrite, Lun=lunar, Mar=martian

43rd Lunar and Planetary Science Conference (2012)

❖ medicínske aplikácie – výskum karcinómov – hodnotenie druhov a štádia nádorov (TXRF)

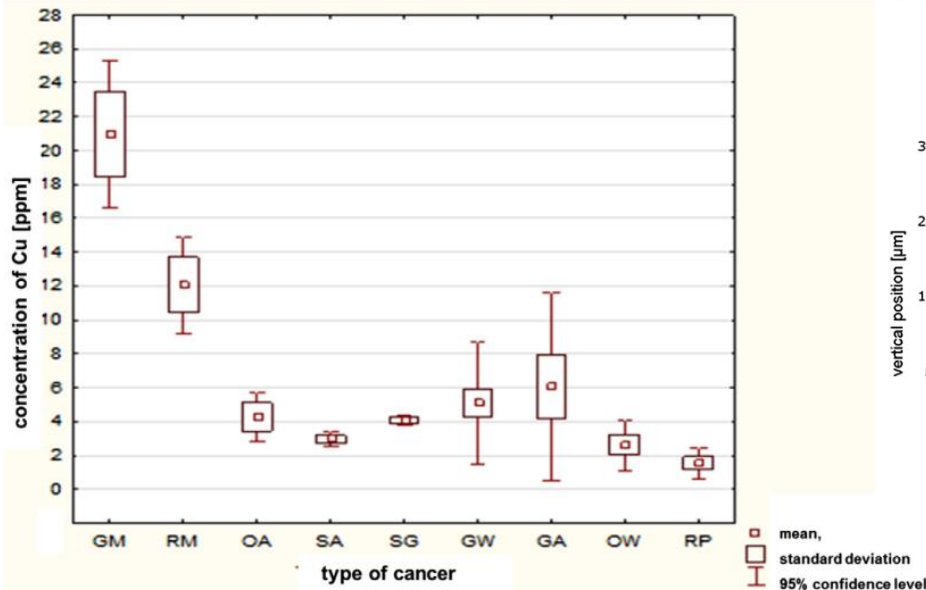


Fig. 3. Concentrations of Cu in neoplastic tissues. GM—brain tumor, RM—cerebral abscess, OA—atypical transitional meningioma, SA—anaplastic oligodendroglioma, SG—oligoastrocytoma, GW—glioblastoma multiforme, GA—anaplastic astrocytoma, OW—fibrous meningioma, RP—metastatic carcinoma.

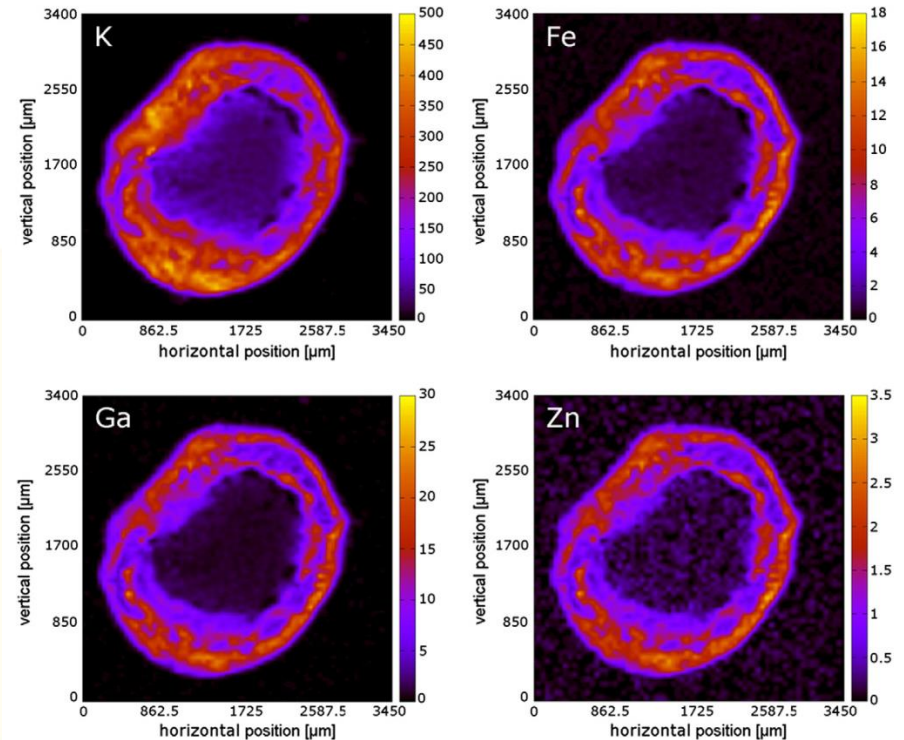


Fig. 2. Distribution of K, Fe, Zn and Ga in dried residues of digested brain glioma. Concentrations in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

❖ medicínske aplikácie – výskum karcinómu mozgu

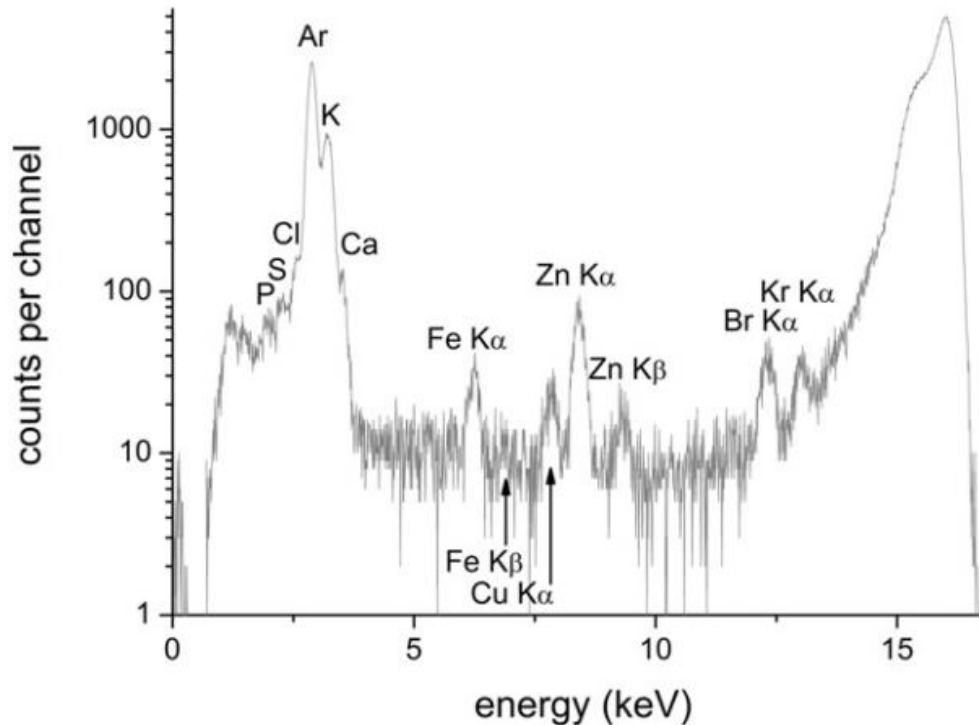


Fig. 1. XRF spectrum of cancerous brain tissue obtained at an energy of 16.5 keV.

A. Wandzilak, *Spectrochimica Acta Part B* 114 (2015) 52–57

❖ medicínske aplikácie – výskum karcinómu mozgu

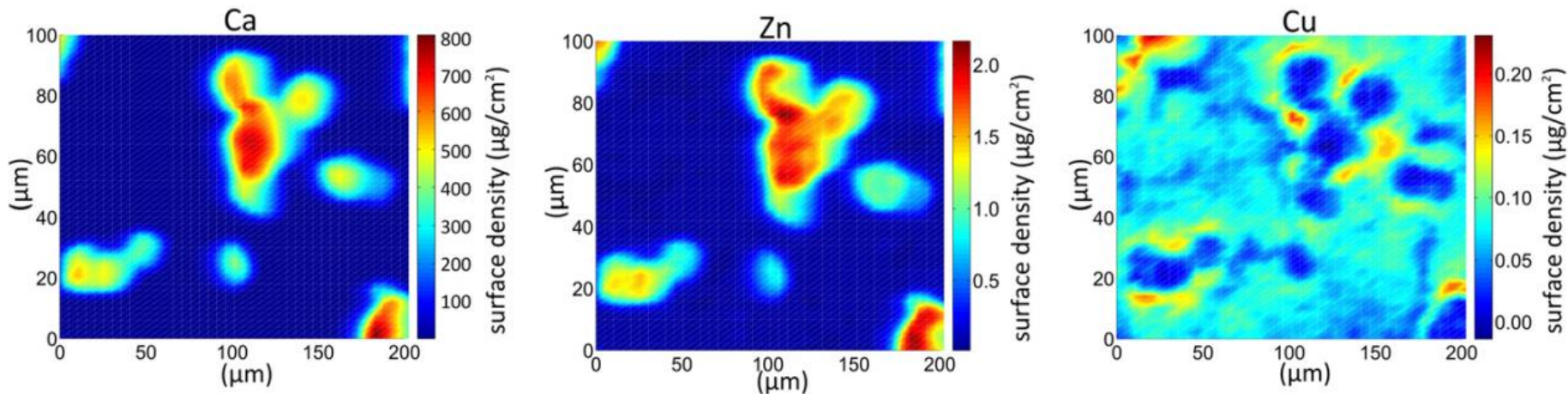


Fig. 4. Ca, Zn and Cu distribution maps in the benign tumour tissue containing calcifications.

Mapy priestorového rozloženia Ca, Zn a Cu v benígnom tkanive tumoru obsahujúcom kalcifikáty.

A. Wandzilak, Spectrochimica Acta Part B 114 (2015) 52–57

❖ medicínske aplikácie – výskum karcinómu mozgu

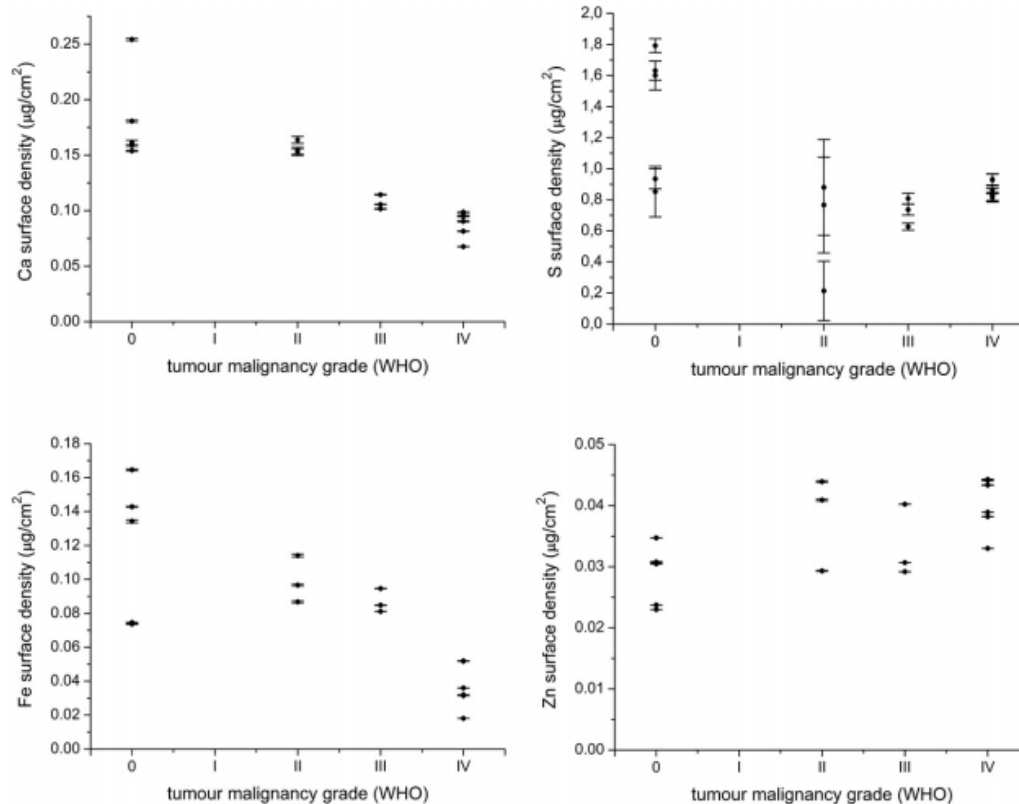


Fig. 3. The average surface densities of S, Ca, Fe and Zn as a function of the malignancy grade of the tumour.

Priemerné povrchové hustoty S, Ca, Fe a Zn ako funkcia stupňa malignity tumoru.